ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOEFFER

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

J. H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris, J. A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck, K. CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., S. R. PALIT-Calcutta, L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Münster, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

BAND 30

MIT 107 ABBILDUNGEN IM TEXT

FRANKFURT AM MAIN 1961

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT

PRINTED IN GERMANY

Illinois Library

Inhalt von Band 30

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Oktober 1961

R. Suhrmann, G. Krüger und *G. Wedler*, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme der Metalle *Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag* durch Adsorption von Benzol bei 90°K. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1961.) . . . 1

K. Nachtigall und *G. Meyerhoff*, Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren. I. Konstruktion einer konvektionsfreien Zelle und Methodik der Versuchsauswertung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1961.) 17

K. Nachtigall und *G. Meyerhoff*, Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren. II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Ludwig-Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1961.) 35

Hansjürgen Schönert, Die EMK von Zentrifugalketten. (Eingegangen am 25. Februar 1961.) 52

Neal Goldenberg and *Edward S. Amis*, The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. VII. Perchloric Acid in the Water-Ethanol-System. With 8 figures. (Received April 6, 1961.) 65

K. A. Becker, G. Graf und *I. N. Stranski*, Zur erzwungenen Kondensation des Arseniks. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1960.) 76

G. Tappe und *M. Kahlweit*, Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. IV. Die Fällung von Elektrolyten aus untergekühlten wäßrigen Lösungen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1961.) 90

A. R. Tourky, H. A. Rizk and *I. M. Elanwar*, Some Measurements of the Dielectric Constant and Dielectric Loss of Glycerol. With 4 figures. (Received April 25, 1961.) 116

J. Brynestad, Comments on the Calculation of the Liquidus Line in Binary Systems with an Intermediate Compound. (Received April 26, 1961) 123

M. Eigen, K. Kustin und *G. Maaß*, Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO_2 in wäßriger Lösung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. April 1961.) 130

P. Matthies und *H. Wendt*, Die Kinetik der Bildung des Eisen-III-monobromokomplexes. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 2. September 1961.) 137

H. Strehlow und *H. Wendt*, Die Bestimmung der Acidität von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen mit der Redoxfunktion $R_0(H)$. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 2. September 1961.). 141

Heft 3 und 4

Ausgegeben im November 1961

H. L. Schläfer und *E. König*, Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. III. Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1961.) 145

L. D. C. Bok and *D. H. Meiring*, Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of $\beta:\beta$-methyl-ethyl-glutaric Acid. (Received April 24, 1961.) 168

G. V. Schulz und *R. Kirste*, Über den Einfluß der inneren Beweglichkeit und des Lösungsmittels auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat). Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1961.) 171

H. Hartmann, R. Volpers und *R. Euterneck*, Messung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame Elektronen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1961.) 201

Hermann Hartmann und *Edgar König*, Berechnung der Normalfrequenzen von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. April 1961.) 215

Alfons Krause, Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde. (Eingegangen am 14. April 1961.) 233

Georg-Maria Schwab, Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde. Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von A. Krause. (Eingegangen am 26. April 1961.) 238

A. R. Tourky, H. A. Rizk and *I. M. Elanwar*, Molecular Rotation in Ethylene Bromide. With 3 figures. (Received April 28, 1961.) 240

Horst Heydtmann und *Günter Rinck*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan in der Gasphase. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1961.) 250

Walther Kleinpaul, Berechnung von Aktivierungsenergien. IV. Konsequente Potentialkurvenmethode. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juni 1961.) 262

Walther Kleinpaul, Berechnete Aktivierungsenergien der Prozesse $J + H_2 \rightleftharpoons JH + H$, $Br + H_2 \rightleftharpoons BrH + H$, $Cl + H_2 \rightleftharpoons ClH + H$, $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3H + H$, $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$, $CH_3 + HCH_3 \rightleftharpoons CH_3H + CH_3$, $H + CH_3H \rightleftharpoons HCH_3 + H$, $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$, $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$, $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 30. September 1961.) 276

Buchbesprechungen

Advances in Catalysis. Hrsg. *D. D. Eley, P. W. Selwood* und B. P. *Weiß*. Band XII 284

G. K. T. Conn und *D. G. Avery*. Infrared Methods. (Physical Chemistry, Band VII) 285

M. Bass und *H. P. Broida*, Formation and Trapping of Free Radicals . . 286

Klaus Schäfer, Statistische Theorie der Materie, Band I 286

F. R. Eirich, Rheology, Theory and Applications, Band III 287

Heft 5 und 6

Ausgegeben im Dezember 1961

Heinz Majer und *W. Kuhn*, Ungleichheit des Gefrierpunktes isotonischer Systeme, II. Mit 6 Abbildungen im Text. (Eingegangen am 4. Juni 1961.) 289

G. Briegleb, J. Czekalla und *G. Reuss*, Über das Auftreten von mehreren Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen. Mit 5 Abbildungen im Text. (Eingegangen am 23. Mai 1961.) 316

G. Briegleb, J. Czekalla und *G. Reuss*, Mesomeriemomente und Elektronenüberführungsbanden von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Mit 2 Abbildungen im Text. (Eingegangen am 23. Mai 1961.) 333

Cesare Sinistri, Das allgemeine Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung mit besonderer Berücksichtigung von Salzschmelzen. (Eingegangen am 9. Mai 1961.) 349

St. Behrendt, A Simple Combustion Detector for Gas Chromatography. With 1 figure. (Kurze Mitteilung.) (Received October 26, 1961.) 357

Buchbesprechungen

I. N. Putilova, S. A. Balezin und *V. P. Barannik*, Metallic Corrosion Inhibitors. Übersetzt von *G. Ryback* 360

M. Désirant und *J. L. Michiels*, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications, Volume 2, Part 2 360

G. Schay, Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie 361

Halbleiterprobleme, Band V. Hrsg. von *F. Sauter* 361

Physical Methods in Chemical Analysis, Bd. I. 2. Auflage. Hrsg. von *Walter G. Berl* 362

W. Brügel, Physik und Technik der Ultrarotstrahlung 362

L. Melander, Isotope Effects on Reaction Rates 363

Autorenregister zu Band 30 365

Sachregister zu Band 21—30 367

Autorenregister zu Band 21—30 440

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 1—16 (1961)

Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme der Metalle *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Pd*, *Ag* durch Adsorption von Benzol bei 90°K

Von

R. Suhrmann, G. Krüger* und G. Wedler

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. März 1961)

An im Ultrahochvakuum aufgedampften Filmen werden die Änderungen des Elektronen-Austrittspotentials Φ und des elektrischen Widerstandes R in Abhängigkeit von der Belegung n mit Benzolmolekeln untersucht. Φ nimmt zunächst proportional n ab, nähert sich einem konstanten Wert und steigt bei mehrfach molekularer Belegung wieder an. Die bei jeder Benzol-Zugabe maximal erreichte relative Widerstandszunahme $\Delta R_\infty/R_\infty$ wächst zu Anfang proportional n und geht schließlich in einen Grenzwert $\Delta R_m/R_m$ über, der sich auch bei mehrfach molekularer Belegung nicht mehr ändert.

Die monomolekulare Belegung n_m wird durch Extrapolation des linearen Teils der Kurven $\Delta R_\infty/R_\infty$ *vs* n auf $\Delta R_m/R_m$ ermittelt; mit Hilfe von n_m wird der Rauhigkeitsfaktor f_R abgeschätzt.

Die maximale Änderung $\Delta\Phi_m$ des Elektronen-Austrittspotentials bei der Adsorption erweist sich bei den oben genannten Metallen (mit Ausnahme von *Zn*) als linear abhängig vom Austrittspotential Φ_0 des unbelegten Films. Aus $\Delta\Phi$, n und f_R ergibt sich ein mittleres induziertes Dipolmoment der adsorbierten Benzolmolekeln von 1 bis $2 \cdot 10^{18}$ E.S.E.

Ein direkter Zusammenhang zwischen $\Delta\Phi_m$ und ΔR_m besteht nicht. Dagegen macht sich ein Zusammenhang zwischen $\Delta R_m/R_m$ und der Dichte der Elektronen-Energiezustände am Fermi-Niveau des betreffenden Metalls bemerkbar.

---

* Vgl. auch G. Krüger, Dissertation, Hannover 1960 sowie R. Suhrmann, G. Krüger u. G. Wedler, Naturwissenschaften **47** (1960) 441.

I. Einleitung

Die *Polarisation* adsorbierter Molekeln durch das elektrische Feld der adsorbierenden Metalloberflächen führt zu einer Veränderung $\Delta\Phi$ des Elektronen-Austrittspotentials Φ_0 des Metalls. Erfolgt eine Verschiebung der Elektronenhülle der Molekel in Richtung auf das Metall, so ist $\Delta\Phi$ negativ; im entgegengesetzten Fall positiv.

Φ und damit $\Delta\Phi$ kann man z.B. lichtelektrisch bestimmen, indem man die spektrale Empfindlichkeit I in Elektronen pro Lichtquant mißt und nach Fowler

$$I/T^2 = \alpha \cdot M \cdot f(\delta); \qquad \delta \equiv \frac{h \cdot \nu - e_0 \cdot \Phi}{k \cdot T} \tag{1}$$

darstellt[1], so daß

$$\log (I/T^2) = F(\delta) + B; \quad B \equiv \log (\alpha \cdot M) \tag{2}$$

ist. Trägt man $\log (I/T^2)$ über $\frac{h \cdot \nu}{k \cdot T}$ auf, so ist diese experimentelle Kurve gegenüber der theoretischen um $e_0 \cdot \Phi/(k \cdot T)$ horizontal, um B vertikal verschoben. Die Verschiebung ergibt also Φ und B bzw. die Mengenkonstante $\alpha \cdot M$; α bedeutet hierbei die Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung zwischen einfallendem Lichtquant und Elektron.

Die Beeinflussung des *Metallelektronengases* durch die Adsorption äußert sich in einer Änderung des elektrischen *Widerstandes* des Adsorbens, die gemessen werden kann, wenn das Adsorbens als dünner Film vorliegt.

Da Φ, M und R durch Struktureinflüsse verändert werden können, ist es zweckmäßig, diese Größen gleichzeitig an ein und demselben Film zu messen, wie es bei Benzoladsorption an *Ni*-Filmen, jedoch mit spektral *un*zerlegtem Licht, bereits geschehen ist[2].

In der vorliegenden Arbeit wird die Benzoladsorption an den Metallen *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Pd* und *Ag* untersucht, um nähere Aussagen zu erhalten über den Einfluß elektronischer und struktureller Faktoren. Die Auswahl der untersuchten Metalle erfolgte, um möglichst weitgehende Unterschiede in den Kristallstrukturen, den Gitterkonstanten und den elektronischen Eigenschaften zu haben, sowie im Hinblick auf

---

[1] Vgl. Simon-Suhrmann, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958; S. 26f.

[2] R. Suhrmann, G. Wedler und G. Krüger, a) Z. physik. Chem. Neue Folge **16** (1958) 132; b) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 155.

ihre Reihenfolge im Periodensystem. Die Metallfilme hatten bei den Messungen eine Temperatur von 90 °K, so daß eine Zersetzung des Benzols, die an *Fe* und *Ni* bereits bei 293 °K beobachtet wurde[3], nicht eintreten konnte.

II. Apparatur und Durchführung der Versuche

Die bei den Versuchen verwendete Hochvakuumapparatur aus Geräteglas 20 ist in Abb. 1 im Blockdiagramm dargestellt. Beim Ausheizen der Apparatur waren sämtliche Ventile V_1, V_2 und V_3 geöffnet. Die Kühlfallen F wurden gegen Ende des Ausheizens eingekühlt, damit

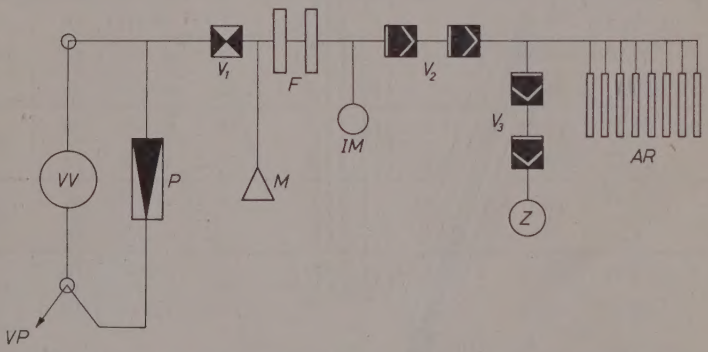


Abb. 1. Blockdiagramm der Ultrahochvakuum-Apparatur: *VP* Vorvakuumpumpe, *VV* Vorvakuum, *P* 3stufige *Hg*-Diffusionspumpe, V_1 Manometerventil, *M* McLeodsches Manometer, *F* Kühlfallen (90 °K), *IM* Ionisationsmanometer, V_2, V_3 paarweise hintereinander geschaltete Kugelschliffventile (nicht gefettet!), *Z* Meßzelle, *AR* Ampullenrechen

das *Ionisationsmanometer IM* durch Elektronenbombardement entgast werden konnte. Auf diese Weise wurden Drucke im Bereich von 10^{-10} Torr ohne Schwierigkeiten erreicht. Die am Rechen *AR* befindlichen magnetisch zu öffnenden *Benzolampullen* * waren gegen den Heizkasten abgeschirmt.

Die *Meßzelle Z* ist in Abb. 2 dargestellt. Sie besitzt eine vierpolige Stromzuführung *S* zur Aufdampfwendel *Me*, damit auch die Zuführungsdrähte zur Wendel entgast werden konnten.

* Das Füllen der Ampullen mit bestimmten Benzolmengen ist im Zitat 2b beschrieben.

[3] R. Suhrmann, B. Hahn und G. Wedler, Naturwissenschaften **44** (1957) 60.

Beim Aufdampfen des Films war die Meßzelle Z eingekühlt (90 °K). Sämtliche Filme wurden bis zu einem Widerstand von ca. 100 Ω aufgedampft. Die *Fe*-, *Ni*-, *Pd*- und *Zn*-Filme wurden anschließend bei etwa 100 °C, die *Cu*-Filme bei 70 bis 80 °C und die *Ag*-Filme bei 20 °C getempert, um ein Koagulieren der letzteren zu verhindern.

Die physikalischen Daten der in dieser Arbeit aufgeführten Filme im getemperten unbelegten Zustand sind in Tab. 1 zusammengestellt.

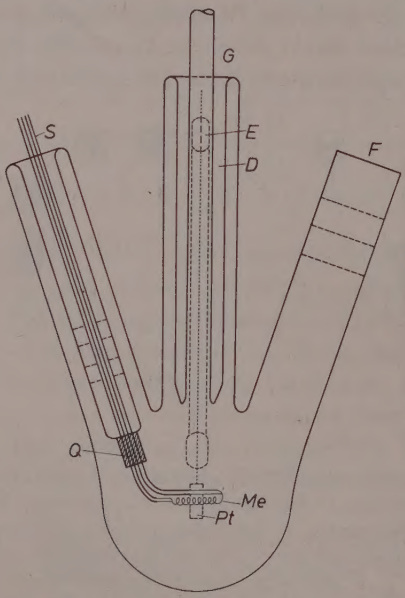


Abb. 2. Meßzelle für die gleichzeitige Messung von Widerstand und lichtelektrischer Empfindlichkeit: *Me* Aufdampfwendel (gleichzeitig Anode für den Photoelektronenstrom), *S* Stromzuführungen, *Q* vierpoliger Quarzquetschfuß mit Übergangsstück auf Duran, *Pt* Kontakt-Platinfolien (vor und hinter der Zeichenebene) für Messungen des Filmwiderstandes, *E* eingeschmolzene Durchführungen, *F* Quarzfenster für die UV-Belichtung des Films (mit Übergangsstück auf Duran), *G* Gaseinleitungsrohr, *D* Dewarteil

Nach dem Tempern des Films wurde das Dewargefäß D in Abb. 2, durch welches das Gaszuführungsrohr G führte, mit Paraffinöl gefüllt und schwach geheizt, um eine Kondensation des Benzols in G zu verhindern.

Vor den Benzolzugaben wurde die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit I des Films in Abhängigkeit von ν gemessen. Bei geschlosse-

Tabelle 1. *Eigenschaften der getemperten unbelegten Filme, Schichtdicke d, Zahl der Metallatome pro cm² Film Z, Austrittspotential Φ_0, logarithmische Mengenkonstante M, elektrischer Widerstand bei 90° K R_{90}, Widerstands-Temperatur-Koeffizient α*

Metall	Abb.	Symbol	d (Å)	Z in 10^{16} Metallatomen/cm²	Φ_0 (Volt)	log M	R_{90} (Ω)	α in 10^{-3} Grad^{-1}
Fe	8a	Kreis	82	7,1	4,57	−11,78	21,00	4,22
	8a	Kreuz	85	7,3	4,57	−11,65	21,85	3,88
Ni	8b	Kreis	70	6,4	5,11	−11,08	25,04	2,82
	8b	Kreuz	65	6,0	(5,09)	−11,05	27,07	2,56
Cu	8c	Kreis	87	7,5	4,7	−10,80	11,73	1,47
	8c	Kreuz	86	7,4	4,74	−10,80	10,29	1,62
	8c	Dreieck	72	6,2	4,68	−11,00	14,22	1,35
Zn	8d	Kreis	105	7,0	4,34	−11,18	17,86	2,84
	8d	Kreuz	150	6,6	4,34	−11,20	18,21	—
Pd	9a	Kreis	84	5,5	(5,4)	-	29,13	2,85
	9a	Kreuz	96	6,3	5,4	—	30,37	2,49
Ag	9b	Kreis	137	8,2	4,38	−11,05	11,60	1,20
	9b	Kreuz	120	7,1	4,38	−11,10	12,28	1,17

nen Ventilen V_3 (Abb. 1) öffnete man nun die eingekühlte Benzolampulle magnetisch und pumpte geringfügige Restgasmengen aus der betreffenden Ampulle ab (10^{-8} bis 10^{-7} Torr bei einer Benzolmenge, die einem Benzol-Druck in der Apparatur von 10^{-4} bis 10^{-1} Torr entsprach).

Nach dem Auftauen des Benzols bei geschlossenem V_2 ließ man das Gas auf den Film einwirken.

Bei der Ermittlung von I diente als Lichtquelle ein Quecksilberbrenner der Firma Heraeus, Hanau, und für die spektrale Zerlegung ein *Quarz-Doppelmonochromator* der Firma C. Leiss, Berlin. Bei der Bestimmung der auf den Film auffallenden Quantenzahl mittels einer geeichten Vergleichszelle* wurden die Reflexions- und Absorptionsverluste am Quarzfenster von Z berücksichtigt. Den Photoelektronenstrom ermittelte man mit einem *Fadenelektrometer*.

Die *Widerstandsmessung* erfolgte mittels einer Präzisionsmeßbrücke der Firma Wolff, Berlin, und einem Spiegelgalvanometer von 10^{-8} Amp. pro Millimeter bei 5 m Skalenabstand.

* Vgl. Zitat 1, S. 496ff.

III. Abweichungen der spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve von der FOWLERschen Theorie

Wie in Abb. 3 schematisch dargestellt ist, wird die Elektronenaustrittsarbeit $e_0 \cdot \Phi_0$ der unbelegten Metalloberfläche durch die

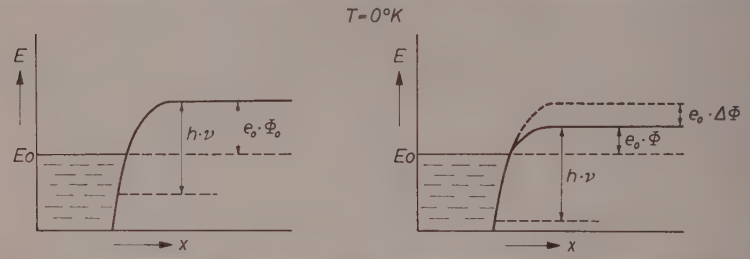


Abb. 3. Schematische Darstellung der Erniedrigung der Austrittsarbeit bei $T = 0°$K durch Benzoladsorption. E_0 = FERMI-Niveau, $h \cdot \nu$ Energie der eingestrahlten Lichtquanten, $e_0 \cdot \Phi_0$ bzw. $e_0 \cdot \Phi$ Austrittsarbeit, $e_0 \cdot \Delta\Phi$ Erniedrigung der Austrittsarbeit durch adsorbierte Benzolmolekeln

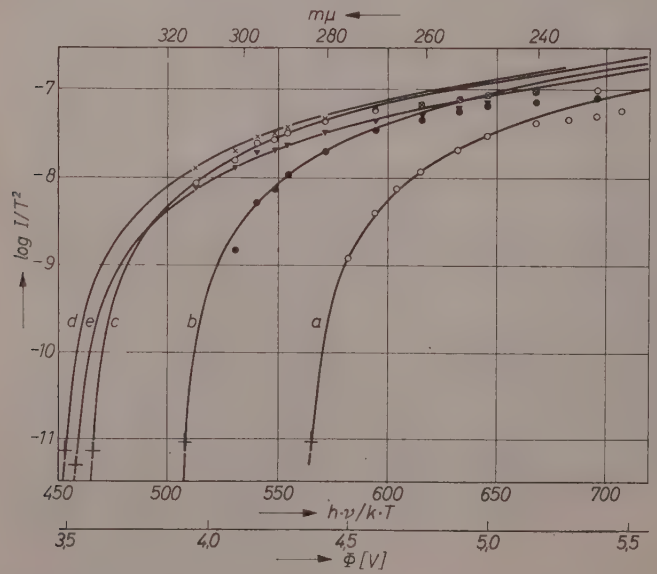


Abb. 4. Verschiebung der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve eines *Ag*-Filmes in der Auftragung nach FOWLER durch Benzoladsorption. a) freier Film; b) nach 1. Benzolzugabe ($n = 1{,}2 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); c) nach 2. Benzolzugabe ($n = 2{,}3 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); d) nach 3. Benzolzugabe ($n = 3{,}5 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); e) nach 5. Benzolzugabe ($n = 9{,}3 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²)

Adsorption der Benzolmolekeln um $e_0 \cdot \Delta\Phi$ erniedrigt. Deswegen können nach der Adsorption Elektronen *tiefer* gelegener Energie-Niveaus bei Einstrahlung eines bestimmten Lichtquants $h \cdot \nu$ emittiert werden. Die Wechselwirkungs*wahrscheinlichkeit* α in Gl. (1) ist jedoch für energetisch tiefer gelegene Elektronen kleiner als für Elektronen in

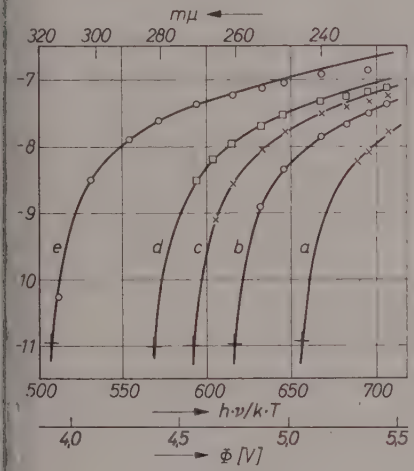


Abb. 5

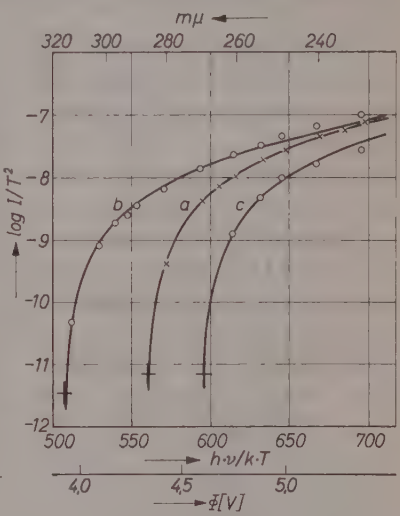


Abb. 6

Abb. 5. Verschiebung der lichtelektrischen Empfindlichkeitskurve eines *Pd*-Films in der Auftragung nach FOWLER durch Benzoladsorption. a) nach 1. Benzolzugabe ($n \approx 0{,}36 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); b) nach 2. Benzolzugabe ($n = 0{,}7\,2 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); c) nach 3. Benzolzugabe ($n = 1{,}0 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); d) nach 4. Benzolzugabe ($n = 1{,}4 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²); e) nach 5. Benzolzugabe ($n = 5{,}6 \cdot 10^{14}$ Molekeln/cm²)

Abb. 6. Aufspaltung der „FOWLER-Kurve" eines *Zn*-Films nach Adsorption von $5{,}5 \cdot 10^{14}$ Molekeln Benzol pro cm². a) freier *Zn*-Film; b) Meßpunkte: Emission der Zentren 1 *und* 2, ausgezogene Kurve: FOWLER-Kurve der Zentren; 1 c) Kreise: aus Meßpunkten und FOWLER-Kurven in b) berechnete Emission der Zentren 2, ausgezogene Kurve: FOWLER-Kurve der Zentren 2

der Nähe der FERMI-Grenze E_0, so daß die FOWLER*sche Theorie* bei konstant angenommenem α für Lichtquanten der Energie $h \cdot \nu \gg e_0 \cdot \Phi$ *zu große* I-Werte ergibt.

Diese Erscheinung macht sich in Abb. 4 bereits bei dem unbesetzten *Ag*-Film, in Abb. 5 nach der 3. Benzolzugabe zu einem *Pd*-Film bemerkbar. Je größer die Besetzung der Oberfläche wird und damit die

Erniedrigung des Austrittspotentials, desto *tiefer* liegen die bei 226 mμ gemessenen I-Werte unter dem von der Fowlerschen Theorie geforderten Wert. Besonders in Abb. 4 erkennt man, daß die Abweichungen von der theoretischen Fowler-Kurve stets bei einem bestimmten Energieabstand von der langwelligen Grenze (eingezeichnetes Kreuz) beginnen.

Den umgekehrten Effekt, nämlich zu *hohe* Emission im kurzwelligen Gebiet nach der Adsorption des Benzols, beobachteten wir nur an *Zn*-Filmen: Während die Meßpunkte des freien *Zn*-Films (Abb. 6, Kurve *a*) gut auf der theoretischen Fowler-Kurve liegen, treten nach der Benzoladsorption Abweichungen nach zu hohen Werten hin auf (Abb. 6, Kurve *b*). Diese Abweichungen müssen auf eine andere Ursache zurückgeführt werden als die oben erwähnten. Man kann sie durch die Annahme deuten, daß für die Emission *zwei* Zentrenarten verantwortlich sind,* solche kleineren Austrittspotentials Φ_1 und solche größeren Austrittspotentials Φ_2; Φ_1 kann man mit Hilfe von Gl. (2) aus Kurve *b* in Abb. 6 unter Zugrundelegung der langwelligen Meßpunkte entnehmen. Die zusätzliche Emission im kurzwelligen Gebiet (gemessener Wert minus theoretischem Wert) wäre der Emission der zweiten Zentrenart zuzuordnen. Wie Kurve *c* zeigt, läßt sich diese zusätzliche Emission tatsächlich durch eine Fowler-Kurve darstellen. Die Austrittspotentiale betragen bei der vorliegenden Besetzung ($n = 5{,}5 \cdot 10^{14}$ Benzolmolekeln pro cm^2) $\Phi_1 = 3{,}94$ Volt und $\Phi_2 = 4{,}61$ Volt.

IV. Versuchsergebnisse

In Abb. 7 ist der vollständige Ablauf eines Versuches an dem System Benzol/Eisen dargestellt. Wie daraus zu entnehmen ist, führen die schrittweisen Gaszugaben mit zunehmender Belegung (Abb. 7c) zu einer stufenförmigen *Zunahme* des Widerstandes R (Abb. 7a) und einer stufenförmigen *Abnahme* des Austrittspotentials Φ (Abb. 7b). Die Mengenkonstante M (in Abb. 7b) ändert sich zunächst nicht und nimmt dann schwach ab. Die Widerstandsänderungen bei der jeweiligen Zugabe nehmen sehr schnell einen Endwert an, da die Benzolmolekeln momentan adsorbiert werden.

Ein qualitativ gleicher Verlauf wurde bei den übrigen Metallen beobachtet.

---

* R. Suhrmann und L. von Lessen, Abhandl. Braunschweig Wissensch. Ges. **10** (1958) 35; R. Suhrmann, G. Wedler und E.-A. Dierk, Z. Physik **153** (1958) 96 und Z. physik. Chemie Neue Folge **18** (1958) 256.

V. Diskussion der Versuchsergebnisse

a) Allgemeine Ergebnisse

Für eine Diskussion der Meßergebnisse ist es erforderlich, die Änderungen von R und Φ als Funktion der *Belegung* darzustellen. Dies ist in Abb. 8a bis d für Metallfilme aus der 4. Periode (*Fe, Ni, Cu, Zn*) und in Abb. 9a und b für Metallfilme aus der 5. Periode (*Pd, Ag*) geschehen.

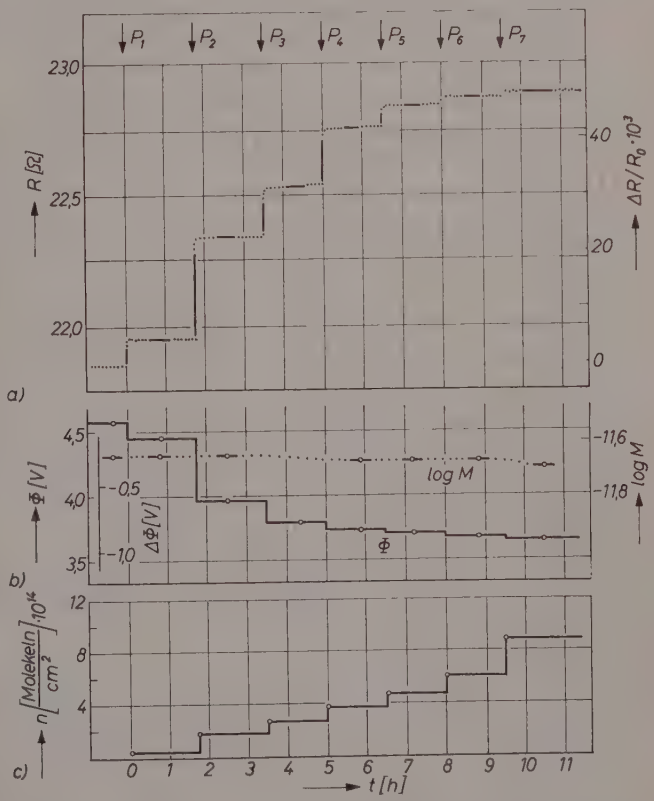


Abb. 7. Adsorption von Benzol an einem *Fe*-Film bei 90°K [$d = 85$ Å, $Z = 7{,}3 \cdot 10^{16}$ Metallatome/cm²; $R_{90°} = 21{,}85\ \Omega$, Widerstands-Temperaturkoffizient $\alpha = 3{,}88 \cdot 10^{-3}$ Grad^{-1}]. a) elektrischer Widerstand, Zugabedrucke $p_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $p_2 = p_6 = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$, $p_3 = p_4 = p_5 = 0{,}3 \cdot 10^{-3}$, $p_7 = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr; b) Austrittspotential Φ, Abnahme des Austrittspotentials $\Delta\Phi$ und logarithmische Mengenkonstante $\log M$; c) adsorbierte Menge n

Als Maß für die Widerstandszunahme wurde der Quotient $\Delta R_\infty/R_\infty$ gewählt, wobei R_∞ der bei der jeweiligen Zugabe maximal erreichte Widerstand ist und $\Delta R_\infty = R_\infty - R_0$ gleich der Widerstandsänderung gegenüber dem unbelegten Film. Es ist dann

$$\Delta R_\infty/R_\infty = (R_\infty - R_0)/R_\infty = 1 - \frac{R_0}{R_\infty} = 1 - \frac{\lambda_\infty}{\lambda_0}$$

$$= (\lambda_0 - \lambda_\infty)/\lambda_0 = -\Delta\lambda/\lambda_0.$$

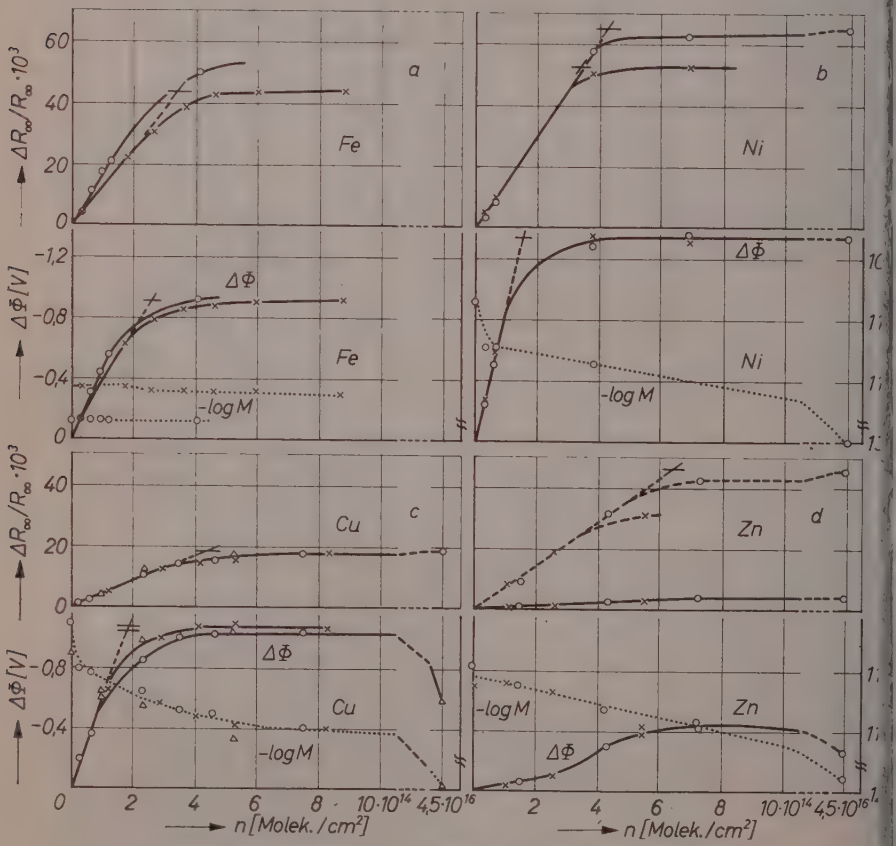


Abb. 8. Relative Zunahme $\Delta R_\infty/R_\infty$ des Widerstandes, Abnahme $-\Delta\Phi$ des Austrittspotentials und Abnahme der logarithmischen Mengenkonstante log M in Abhängigkeit von der Belegung (n) in Benzolmolekeln pro cm² bei 90°K. a) Eisen, b) Nickel, c) Kupfer, d) Zink; gestrichelte Kurve: Ordinate zehnfach vergrößert

Die gewählte Auftragung gibt also die relative *Leitfähigkeitsabnahme* an[4].

Man erkennt für alle Metalle folgendes Verhalten:

1. Der elektrische Widerstand R nimmt mit steigender Belegung n zu,

2. das Elektronen-Austrittspotential Φ nimmt ab,

3. die Mengenkonstante M nimmt schwach ab, solange die Belegung wenige Molekelschichten nicht überschreitet,

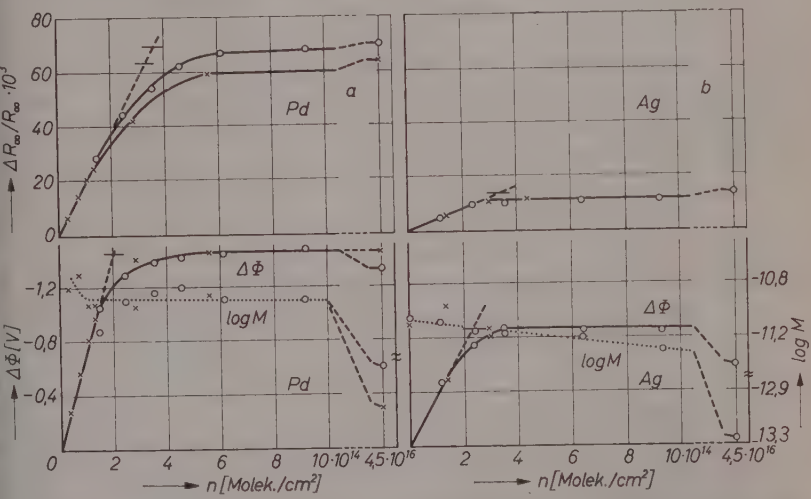


Abb. 9. Relative Zunahme $\Delta R_\infty/R_\infty$ des Widerstandes, Abnahme $-\Delta\Phi$ des Austrittspotentials und Abnahme der logarithmischen Mengenkonstante log M in Abhängigkeit von der Belegung (n) in Benzolmolekeln pro cm² bei 90°K. a) Palladium, b) Silber

4. R und Φ nähern sich mit zunehmender Besetzung n mit Benzolmolekeln einem Grenzwert R_m bzw. Φ_m,

5. bei kleinen Belegungen besteht Proportionalität zwischen $\Delta R_\infty/R_\infty$ bzw. $-\Delta\Phi$ und n.

Die unter 5. angeführte Proportionalität ist für alle Metalle bis auf $-\Delta\Phi$ bei Zink sehr ausgeprägt. Es erschien deshalb gerechtfertigt, das Austrittspotential des *reinen* Palladium-Films, das so hoch liegt

[4] Vgl. R. Suhrmann, G. Wedler und G. Schumicki in Neugebauer, Newkirk und Vermilyea, Structure and Properties of Thin Films, New York, London, 1959, S. 278.

(5.4 Volt), daß man es nicht aus einer spektralen Empfindlichkeitskurve ermitteln konnte, durch Extrapolation des linearen Teils der Kurve Φ *vs* n auf $n = 0$ zu bestimmen.

Verantwortlich für die Abweichungen bei Zink (Abb. 8d) ist das in Abschnitt III erwähnte Auftreten von zwei Arten von Adsorptionszentren unterschiedlichen Austrittspotentials. In Abb. 8d ist das langwelligere Austrittspotential Φ_1 eingetragen.

b) Monomolekulare Belegung und Rauhigkeitsfaktor

Die Kurven $\Delta R_\infty/R_\infty$ *vs* n und $\Delta\Phi$ *vs* n in Abb. 8 und 9 zeigen nach dem linearen Anstieg *keinen scharfen* Übergang in die Horizontale. Dies ist wahrscheinlich auf eine sterische Behinderung der adsorbierten Molekeln bei höherer Belegung zurückzuführen. Im Falle des Austrittspotentials dürfte diese Behinderung zu einer gegenseitigen Beeinflussung der induzierten Dipole führen. Die maximalen Änderungen ΔR_m und $\Delta\Phi_m$ sollten der monomolekularen Belegung zuzuschreiben sein. Die Größen n_m der *monomolekularen* Belegung wird man daher erhalten, wenn man die extrapolierten linearen und horizontalen Kurvenäste in Abb. 8 und 9 zum Schnitt bringt*. Vergleicht man die aus der Widerstandszunahme ermittelten n_m-Werte in Tab. 2 mit den aus der Abnahme des Austrittspotentials gewonnenen, so erkennt man, daß die ersteren höher liegen als die letzteren.

Multipliziert man den Flächenbedarf einer Benzolmolekel (45 Å²)** mit n_m, so erhält man die *wahre* Oberfläche F_w. Der Quotient aus F_w und der *geometrischen* Oberfläche F, die sich aus dem Meßzellenradius zu 198 cm² ergab, wird als *Rauhigkeitsfaktor* f bezeichnet (vgl. Tab. 2). In Tab. 2 sind die aus $\Delta R_\infty/R_\infty$ und R_m berechneten Rauhigkeitsfaktoren f_R und die aus $\Delta\Phi$ und $\Delta\Phi_m$ berechneten f_Φ zusammengestellt.

---

* Diese Annahme dürfte wahrscheinlicher sein als die früher (Zitat 2b) diskutierte, nach der die monomolekulare Belegung beim tatsächlichen Erreichen des Widerstands-Endwertes vorliegen sollte. Ein flaches Aufliegen *aller* adsorbierten Benzolmolekeln ist nur bei geringen Belegungen zu erwarten, wie ja auch aus der anfänglichen Proportionalität zwischen $\Delta R_\infty/R_\infty$ bzw. $\Delta\Phi$ und n hervorgeht.

** Für eine kreisförmig angenommene Benzolmolekel ergibt sich ein Flächenbedarf von etwa 40 Å². Bei dichtester Packung der Kreise sind nur etwa 90% der wahren Oberfläche bedeckt, so daß der wahre Flächenbedarf um 10% höher liegt. In der Literatur werden Werte von 41 [P. Royen, A. Orth und K. Ruths, Z. anorg. allg. Chem. **281** (1955) 1] und 49 Å² [A. A. Issirikjan und A. W. Kisselew, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **119** (1958) 731] angegeben.

Tabelle 2. *Austrittspotentiale Φ_0 der unbelegten Filme, relative maximale Widerstandszunahme $\Delta R_m/R_m$, maximale Änderung $\Delta\Phi_m$ des Austrittspotentials, monomolekulare Belegung n_m aus $\Delta R_\infty/R_\infty$ und ΔR_m bzw. $-\Delta\Phi$ und $\Delta\Phi_m$, Rauhigkeitsfaktoren f_R bzw. f_Φ und durchschnittliches induziertes Dipolmoment μ der adsorbierten Benzolmolekeln*

Metall	Φ_0 (Volt)	$(\Delta R_m/R_m)\cdot 10^3$	$\Delta\Phi_m$ in Volt	$n_m \cdot 10^{-14}$ Molekeln/cm² aus ΔR	$n_m \cdot 10^{-14}$ Molekeln/cm² aus $-\Delta\Phi$	f_R	f_Φ	$\mu \cdot 10^{18}$ E. S. E.
Fe	4,57	50,0	—0,92	—	—	—	—	—
	4,57	44,1	—0,92	3,4	2,6	1,5	1,2	1,1
Ni	5,11	64,8	—1,37	4,2	1,5	1,9	0,9	1,6
	(5,09)	52,6	—1,36	3,4	1,5	1,5	0,9	1,6
	4,73	19,0	—1,03	4,2	1,7	1,9	0,8	1,2
Cu	4,74	18,0	—1,09	4,2	1,8	1,9	0,8	1,3
	4,68	18,2	—1,05	4,2	1,8	1,9	0,8	1,2
Zn	4,34	4,6	—0,43	6,3	—	2,8	—	0,5
	4,34	3,2	—0,40	—	—	—	—	—
Pd	(5,4)	69,3	—1,47	3,6	2,0	1,6	0,9	1,7
	(5,4)	63,5	—1,46	3,3	2,0	1,5	0,9	1,8
Ag	4,38	13,0	—0,87	3,3	2,3	1,5	1,0	1,0
	4,38	12,8	—0,81	3,3	2,3	1,5	1,0	1,0

Für f_R ergeben sich Werte zwischen 1,5 und 2 (bei Zink 2,8) für f_Φ Werte, die im allgemeinen unter 1 liegen. Da ein Rauhigkeitsfaktor kleiner als 1 keine physikalische Bedeutung hat, dürfte f_R und damit die Bestimmung von n_m und der unter Berücksichtigung des Rauhigkeitsfaktors erhaltenen Belegung n_w aus den Widerstandsmessungen sinnvoller sein.

c) Induziertes Dipolmoment

Trägt man die in Tab. 2 angegebenen maximalen Abnahmen $-\Delta\Phi_m$ des Austrittspotentials Φ_0 des unbesetzten Metallfilms als Funktion von Φ_0 auf (Abb. 10), so erhält man einen *linearen* Zusammenhang. Ein

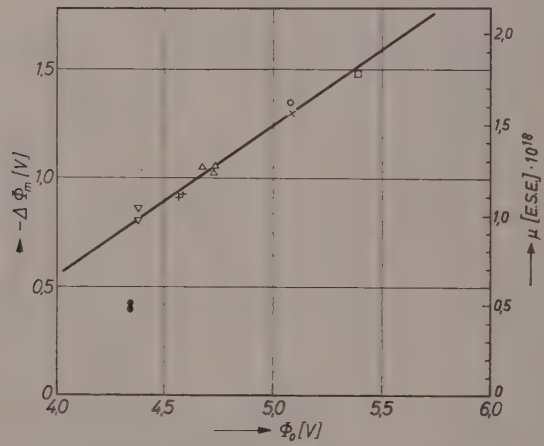


Abb. 10. Lineare Beziehung zwischen $-\Delta\Phi_m$ bei monomolekularer Belegung n_m mit Benzol und Φ_0 des unbesetzten Films. – Eisen, ○ Nickel, △ Kupfer, ● Zink, □ Palladium, ▽ Silber, × Nickel nach einer Messung von MIGNOLET[5]

von MIGNOLET[5] nach der Kontaktpotentialmethode ermittelter $\Delta\Phi$-Wert fügt sich gut ein, wenn man den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Φ_0-Wert verwendet. Die für Zink erhaltenen Meßpunkte liegen *unterhalb* der Geraden; für die untersuchten *d*-Metalle hingegen ist die lineare Beziehung erfüllt.

Aus der Linearität zwischen $-\Delta\Phi_m$ und Φ_0 ersieht man, daß die Stärke der Polarisation des adsorbierten Benzols durch die Höhe des *Austrittspotentials* Φ_0 bestimmt wird. Es erscheint daher gerechtfertigt,

[5] J. C. P. MIGNOLET in GARNER, Chemisorption, London, 1957, S. 120.

das durchschnittliche *induzierte Dipolmoment* μ der adsorbierten Benzolmolekel bei monomolekularer Belegung aus der Beziehung

$$\mu = \frac{1}{4\pi \cdot 300} \cdot \frac{\Delta\Phi}{1/45 \cdot 10^{16}} \text{ (E.S.E.)} \qquad (3)$$

zu berechnen, da in diesem Falle die Belegungsdichte gleich dem reziproken Wert des Flächenbedarfs einer Molekel ist.

Die berechneten μ-Werte (Tab. 2) liegen zwischen $1 \cdot 10^{-18}$ und $2 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. (Zink nur $0{,}5 \cdot 10^{-18}$). Wenn diese Werte auch keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit haben, so dürften sie doch die ungefähre Größe richtig wiedergeben. Sie liegen unterhalb des Dipolmomentes, das für an Wolfram adsorbierte Cäsiumatome aus glühelektrischen Daten zu etwa $6 \cdot 10^{-18}$ E.S.E. ermittelt wurde[6]. Dies entspricht der wesentlich stärkeren Polarisierbarkeit der *Cs*-Atome, die das Austrittspotential des Wolframs (4,5 Volt) um $\Delta\Phi = 2{,}8$ Volt bei monoatomarer Belegung verringern.

d) Widerstandszunahme und elektronische Struktur der untersuchten Metalle

Zur quantitativen Deutung der Widerstandszunahme war früher[2] die Zahl β der pro Benzolmolekel *beanspruchten Leitungselektronen* des Metallfilms berechnet worden. Für β ergab sich bei Nickel ein Wert von 6 Elektronen pro Benzolmolekel. Der gleiche Wert wurde jetzt sowohl für Nickel als auch für Palladium erhalten, wenn man für die Zahl a der Leitungselektronen pro Atom 0,6 einsetzt. Für die übrigen Metalle erhielten wir jedoch bedeutend niedrigere Werte (*Fe*: 3 bei $a = 0{,}23$; *Cu*: 3,5 bei $a = 1$; *Zn*: 1 bei $a = 2$; *Ag*: 3 bei $a = 1$), wobei man allerdings berücksichtigen muß, daß für die Zahl der Leitungselektronen keine eindeutigen Werte vorhanden sind.

Man könnte daran denken, die Verschiedenheit der β-Werte der einzelnen Metalle auf eine Verschiedenheit der *Kristallstruktur* zurückzuführen, die bei Nickel und Palladium die Betätigung aller 6 Bindungen, bei den übrigen Metallen nur eines Teils der Bindungen zuläßt. Auf diese Weise könnte man das unterschiedliche Verhalten von Nickel (kubisch flächenzentriert, Atomabstand in den {111}-Ebenen 2,48 Å) und Eisen (kubisch raumzentriert, Atomabstand in den {111}-Ebenen 4,04 Å) erklären, denn der Abstand gegenüberliegender

[6] I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2798; siehe auch J. H. de Boer, Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, Leipzig 1937.

C-Atome in der Benzolmolekel beträgt 2,74 Å, der benachbarter C-Atome 1,41 Å. Da jedoch Nickel und Kupfer in ihren β-Werten *nicht* übereinstimmen, obgleich sie beide kubisch flächenzentriert sind und sich in ihren Gitterkonstanten (*Ni* 3,51; *Cu* 3,61) nur um 3% unterscheiden, ist auf diesem Wege keine Deutung der Verschiedenheit im Widerstandsverhalten zu finden.

Wie Tab. 2 zeigt, besteht auch kein direkter Zusammenhang zwischen der relativen Widerstandszunahme $\Delta R_m/R_m$, also der Elektronenbeanspruchung des Metallfilms, und der Abnahme $-\Delta\Phi_m$ des Austrittspotentials.

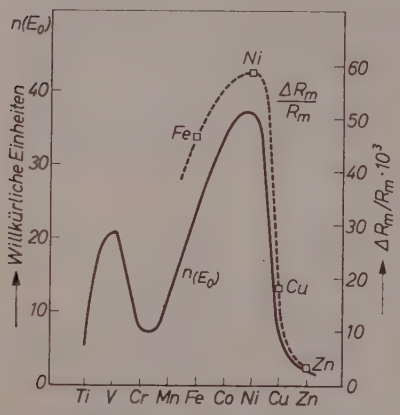


Abb. 11. Vergleich der relativen Widerstandszunahme $\Delta R_m/R_m$ (gestrichelte Kurve) mit der Dichte $n(E_0)$ der Elektronenenergie-Zustände (ausgezogene Kurve) am Fermi-Niveau E_0 der Metalle der 4. Periode

Dagegen besteht offenbar eine Beziehung zwischen $\Delta R_m/R_m$ und der Dichte $n(E_0)$ der *Elektronen-Energiezustände* am Fermi-Niveau E_0 des betreffenden Metalls, wie sie von Daunt[7] aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Elektronenwärme berechnet wurde. In Abb. 11 sind die Werte $n(E_0)$ in willkürlichen Einheiten nach Dowden[8] für die Metalle der 4. Periode eingetragen; außerdem die Werte $\Delta R_m/R_m$. Beide zeigen eine ähnliche Abhängigkeit von der Lage des Metalls im Periodensystem. Da der Kurvenverlauf von $n(E_0)$ nach Daunt auch für Metalle der 5. Periode angenähert gilt, fügen sich auch die $\Delta R_m/R_m$-Werte für Palladium- und Silberfilme (Tab. 2) dieser Gesetzmäßigkeit ein.

Die obigen Untersuchungen wurden ermöglicht durch die Unterstützung von seiten der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Verbandes der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Stiftung, wofür wir bestens danken möchten.

[7] J. G. Daunt in Progress in Low Temperature Physics, S. 20, Amsterdam 1955.

[8] D. A. Dowden in Garner, Chemisorption, S. 7, London 1957.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 17 34 (1961)

Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren

I. Konstruktion einer konvektionsfreien Zelle und Methodik der Versuchsauswertung

Von

K. Nachtigall * und G. Meyerhoff

Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. Februar 1961)

Eine konvektionsfreie Thermodiffusionszelle zur Messung von Diffusionskoeffizienten und Ludwig-Soret-Koeffizienten von Hochpolymeren in Lösung wird beschrieben. Durch Anwendung einer Differentialmethode ist es möglich, den Verlauf des Konzentrationsgradienten allein optisch zu verfolgen. Hierzu werden Optiken nach Gouy und Philpot-Svensson benutzt.

Zur Messung läßt sich der Einstellvorgang vom homogenen zum Ludwig-Soret-Gleichgewicht verwenden. Es zeigte sich jedoch, daß die Messung auf dem Rückweg vom Ludwig-Soret-Gleichgewicht ohne Temperaturdifferenz zur homogenen Konzentration experimentell zuverlässiger ist.

Von Bierlein angegebene Gleichungen werden benutzt, um für beide Arten des Einstellvorganges Berechnungsverfahren zusammenzustellen, welche die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Ludwig-Soret-Koeffizienten von Hochpolymeren ermöglichen.

I. Einleitung

Bei der Thermodiffusion verwendet man meistens Zellen mit Konvektion. Sie bestehen im Prinzip aus einem Spalt zwischen zwei senkrecht stehenden Wänden, die auf verschiedener Temperatur gehalten werden, und zwei an den Spaltenden oben und unten angebrachten Vorratsgefäßen. Befindet sich eine Gasmischung oder eine Lösung zwischen den Platten, so tritt eine Konvektionsströmung auf, die eine Trennung des gasförmigen oder flüssigen Gemisches auf die

* Dissertation Mainz 1960; Teil I.

Gefäße an den Enden des Spaltes bewirkt. Die bekannteste Anwendung dieses Verfahrens ist das Trennrohr von Clusius und Dickel[1,2] zur Anreicherung von Isotopen. Die Thermodiffusion mit Konvektion von Lösungen Hochpolymerer wurde zuerst von Debye und Bueche[3] und später insbesondere von Langhammer[4] untersucht. Nach Theorien von Hiby und Wirtz[5], de Groot[6], Debye und Bueche[3] und Jones und Fury[7] lassen sich aus der Zeitabhängigkeit der Konzentration im oberen und unteren Vorratsbehälter die Ludwig-Soret-Koeffizienten $\frac{D'}{D}$ und die thermischen Diffusionskoeffizienten D' ermitteln. Für quantitative Messungen ist jedoch eine konvektionsfreie Thermodiffusionszelle, bei der die Platten horizontal liegen, unbedingt vorzuziehen. Während für niedermolekulare Stoffe zahlreiche Bestimmungen von $\frac{D'}{D}$ in konvektionsfreien Zellen bekannt geworden sind (vgl. z.B. die Zusammenstellung bei Agar u. Mitarbeitern[8]), befaßten sich bisher nur Emery und Drickamer[9] mit Lösungen Hochpolymerer*. Messungen des thermischen Diffusionskoeffizienten wurden bisher lediglich von Hoffmann und Zimm[10] ausgeführt.

Beim Vergleich der Messungen mit und ohne Konvektion zeigte es sich, daß der thermische Diffusionskoeffizient aus der Trennzelle von Debye und Bueche[3] dieselbe Größenordnung aufweist wie der von Hoffmann und Zimm[10] direkt gemessene. Dagegen liegen die Ludwig-

---

* Kürzlich wurden von Whitmore[9a], der die gleiche Technik wie Emery und Drickamer[9] anwandte, Messungen an Polystyrol in Toluol und Cyclohexan veröffentlicht. Hierauf und auf eine gleichzeitig erschienene theoretische Arbeit von Ham[9b] wird an anderer Stelle eingegangen.

[1] K. Clusius und G. Dickel, Z. physik. Chem., Abt. B **44** (1939) 397.

[2] H. Korsching und K. Wirtz, Naturwissenschaften **27** (1939) 367.

[3] P. Debye und A. Bueche, „High Polymer Physics". Brooklyn N.Y. Publ. Co. 1948.

[4] G. Langhammer, H. Pfennig und K. Quitzsch, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1956) 458.

[5] J. W. Hiby und K. Wirtz, Physik. Z. **41** (1940) 77.

[6] S. R. de Groot, „L'Effet Soret". Dissertation Amsterdam 1945.

[7] R. C. Jones and W. H. Fury, Rev. mod. Physics **18** (1946) 151.

[8] J. N. Agar and J. C. R. Turner, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **255** (1960) 307.

[9] A. H. Emery and H. G. Drickamer, J. chem. Physics **23** (1955) 2252.

[9a] F. G. Whitmore, J. Appl. Phys. **31** (1960) 1858.

[9b] J. S. Ham, J. Appl. Phys. **31** (1960) 1853.

[10] J. D. Hoffmann und B. H. Zimm, J. Polymer Sci. **15** (1955) 405.

SORET-Koeffizienten der Trennzelle um etwa eine Größenordnung niedriger (LANGHAMMER[4]) als die Koeffizienten der konvektionsfreien Zelle und weisen zudem einen anderen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit auf. Nach einer neueren Arbeit von EMERY[11] ist anzunehmen, daß die starke Abhängigkeit der Viskosität oder, genauer, der Reibung von der Konzentration bei den Hochpolymeren durch die vereinfachenden Annahmen der Theorien[3,5-7] nicht erfaßt wird. Es ergeben sich daher zu kleine Trenngeschwindigkeiten und zu niedrige LUDWIG-SORET-Koeffizienten.

Unter diesen Umständen erschien es interessant, die Thermodiffusion hochpolymerer Lösungen ohne Konvektion eingehender zu untersuchen, zumal, wie wir zeigen können, sich bei diesen Messungen neben dem LUDWIG-SORET-Koeffizienten auch der Diffusionskoeffizient D gut bestimmen läßt. Diese unabhängige Methode der Messung von D ist wertvoll, da die direkte Bestimmung von D trotz der prinzipiellen Einfachheit besonders für Polymere von sehr hohem Polymerisationsgrad immer noch etwas schwierig ist. Wir entwickelten daher eine konvektionsfreie Zelle, mit der sich durch eine Zweikammertechnik der Temperaturgradient des Brechungsindex ausschalten läßt. Es ist dann möglich, den Konzentrationsgradienten des Polymeren allein optisch zu beobachten. Unsere Methode dürfte genauere Ergebnisse erwarten lassen als die von EMERY und DRICKAMER[9] angewandte Technik. Diese Autoren entnehmen aus einem 8 mm langen und 2,7 mm weiten zylindrischen Rohr durch Absaugen mit einer Kanüle 5 bis 6 Lösungsschichten und bestimmen durch Eindampfen deren Konzentration. Jede Schicht enthält dann etwa 10^{-2} cm^3, aus dem das Polymere (bei 0,2%iger Lösung in Mengen von weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ g) zu isolieren und zu wägen ist.

Bevor wir jedoch auf die Einzelheiten der Zelle und der optischen Beobachtungsmethoden eingehen, sollen die theoretischen Grundlagen der Messungen zusammengestellt werden.

II. Theoretische Grundlagen

Treten in einem Mehrkomponentensystem örtliche Temperaturunterschiede auf, so bewirken diese Konzentrationsänderungen. Derartige Konzentrationsverschiebungen infolge eines Temperaturgradienten werden als Thermodiffusion bezeichnet.

[11] A. H. EMERY, Ind. Engng. Chem. **51** (1959) 651.

Am übersichtlichsten läßt sich ein solcher Vorgang in einer konvektionsfreien Zelle verfolgen. Diese besteht aus zwei horizontalen Platten, zwischen die eine homogene verdünnte Lösung gebracht wird. Die obere Platte wird auf einer höheren Temperatur gehalten als die untere. Unter der Wirkung des eindimensionalen Temperaturgefälles tritt eine Strömung des gelösten Stoffes auf, die nach der kalten oder warmen Platte gerichtet sein kann. Wie experimentell beobachtet wird, ist diese Strömung der Größe des Temperaturgefälles und der Konzentration des Gelösten proportional.

$$J_T = c \cdot D' \cdot \text{grad } T. \tag{1a}$$

J_T = Massenströmung des Gelösten [g cm^{-2} sec^{-1}]
c = Konzentration des Gelösten [g cm^{-3}]
grad $T = \frac{dT}{dz}$ = Temperaturgefälle [grad cm^{-1}]
D' = Thermischer Diffusionskoeffizient [cm^2 grad^{-1} sec^{-1}]
z = Koordinate in Richtung der Zellenhöhe.

Das durch diese Strömung J_T entstehende Konzentrationsgefälle gibt Veranlassung zu einer Diffusionsströmung, die der thermischen Diffusion entgegengerichtet ist.

$$J_D = -D \cdot \text{grad } c \tag{1b}$$

J_D = Diffusionsströmung [g cm^{-2} sec^{-1}]
grad $c = \frac{dc}{dz}$ = Konzentrationsgefälle [g cm^{-4}]
D = Diffusionskoeffizient [cm^2 sec^{-1}].

Beide Ströme überlagern sich, es ergibt sich eine Differentialgleichung, die die Gesamtströmung J in einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle bei verdünnten Lösungen beschreibt:

$$J = D\left[c \cdot \frac{D'}{D} \text{ grad } T - \text{grad } c\right]. \tag{1}$$

Hierin stellt die Größe $\frac{D'}{D}$ den Ludwig-Soret-Koeffizienten dar. Die Strömung nimmt im Verlauf der Meßzeit ab und nähert sich nach sehr langer Zeit dem Wert Null. Diesem Grenzfall obiger Gleichung

entspricht das sogenannte LUDWIG-SORET-Gleichgewicht, bei dem die Konzentrationsverteilung in Form einer Exponentialfunktion vorliegt.

$$\frac{c'}{c''} = e^{-\frac{D'}{D} \cdot \Delta T}. \tag{2}$$

c' = Konzentration an der warmen Platte
c'' = Konzentrationen an der kalten Platte
ΔT = Temperaturdifferenz.

Eine Lösung der Differentialgleichung (1) wird von BIERLEIN[12] und AGAR[13] angegeben. Die Lösung von BIERLEIN bildet die Grundlage unserer Messungen, sie beschreibt die Konzentrationsverteilung in einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle als Funktion der Zeit t und der Höhe z zwischen den begrenzenden Metallplatten in Form einer Fourierreihe:

$$x = x^* - 2\pi p x_0 (1 - x_0) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k V_k W_k \exp\left[-(B^2 + k^2\pi^2)\frac{t}{\pi^2\Theta} - p\xi\right]}{(B^2 + k^2\pi^2)(P^2 + k^2\pi^2)}$$

$$x^* = \frac{1}{2} x_0 \left[\frac{p(1+N)\exp(-pN\xi)}{1 - \exp(-pN)} + \frac{N-1}{N}\right]. \tag{3}$$

$B = \frac{1}{2}(A - pN)$

$P = \frac{1}{2}(A + pN)$

$V_k = 1 - (-1)^k \exp P$

$W_k = B \sin k\pi\xi + k\pi \cos k\pi\xi$

$\theta = h^2/\pi^2 D$

$p = (D'/D)\Delta T$

$A = \frac{-\partial \ln v}{\partial T} \Delta T$

$N = 1 - 2x_0 \approx 1 - 2x$

x = Molenbruch des Gelösten

x_0 = Molenbruch des Gelösten $t = 0$

x^* = Molenbruch des Gelösten $t = \infty$

t = Zeit

D = Diffusionskoeffizient

D' = therm. Diffusionskoeffizient

ΔT = Temperaturdifferenz

h = Abstand der Platten

$\xi = \frac{z}{h}$ = relative Höhe zwischen den Platten

v = Volumen.

Die zu bestimmenden Parameter sind p und θ, aus denen $\frac{D'}{D}$ und D ermittelt werden können. Eine einfache Auswertung von Gl. (3) ist in

[12] J. A. BIERLEIN, J. chem. Physics **23** (1955) 10.
[13] J. N. AGAR, Trans. Faraday Soc. **56** (1960) 760.

dieser Form nicht möglich. Nach Bierlein [12] und Agar [13] braucht man nur das 1. Glied der Reihe zu berücksichtigen, wenn man die Messung erst nach Ablauf einer gewissen Anlaufzeit, die zu $\theta/3$ gegeben ist, vornimmt.

Über die Ermittlung des Parameters p und θ bei kurzzeitigen Messungen wird auf Agar [13] verwiesen. Unter Verwendung weiterer Vereinfachungen

$$B = -\frac{p}{2}\,; \quad P = \frac{p}{2}\,;$$

$$V_k = 1-(-1)^k e^{p/2}; \qquad W_k = -\frac{p}{2}\sin k\pi\xi + k\pi\cos k\pi\xi$$

kann man Gl. (3) dann in folgender nach ξ differenzierter Form darstellen:

$$\frac{1}{c_0}\frac{dc}{d\xi} = -\frac{p^2 e^{-p\xi}}{1-e^{-p}} + \frac{2p}{\pi}\,(1+e^{p/2})\,e^{-\frac{p\xi}{2}}\left(\sin\pi\xi + \frac{p}{\pi}\cos\pi\xi\right)e^{-t/\theta}. \tag{4}$$

Gl. (4) ist gültig bei kleinen Konzentrationen c_0 im Bereich $p < 0{,}3$ und $t > \frac{3}{\theta}$.

Für sehr kleine Werte von $p(<0{,}03)$ und $t > \frac{3}{\theta}$ erhält man daraus die bei Bierlein [12] angegebene einfache Beziehung

$$\frac{dc}{d\xi} = -c_0 p\left[1 - \frac{4}{\pi}\,(\sin\pi\xi)e^{-t/\theta}\right], \tag{5}$$

die man jedoch noch nicht ohne weiteres bei Lösungen Hochpolymerer anwenden darf, denn hier können die Werte für $p = \frac{D'}{D}\cdot\Delta T$ auf über 0,1 ansteigen $\left(\frac{D'}{D} > 1;\ \Delta T > 0{,}1\right)$.

Die Gl. (5) besagt, daß der Konzentrationsgradient eine reine Sinusfunktion der reduzierten Zellenhöhe ξ darstellt. Die obere Reihe der Aufnahmen in der Abb. 1 zeigt dies recht schön, hierbei war $p < 0{,}03$. In einem solchen Fall ist die Bestimmung der Parameter p und θ einfach. Man hat lediglich den Konzentrationsgradienten als Funktion von $\sin\pi\xi$ aufgetragen, wobei die beiden Schenkel des Sinusbogens zu einer Geraden transformiert werden. Entsprechend Gl. (5) sind die Konzentrationsgradienten an den beiden Zellbegrenzungen, nach einer Anlaufzeit von $\theta/3$, unabhängig von der Zeit, der Gradient in der Zellenmitte dagegen verändert sich am stärksten mit der

Zeit. Bei dieser Art der Auftragung braucht man nur bei 2 oder besser bei 3 Zeiten eine Aufnahme zu machen und kann die Parameter p und θ $\left(\frac{D'}{D}\text{ und }D\right)$ berechnen.

Ist der Parameter p größer als 0,03, so ist die Verteilung des Konzentrationsgradienten nicht mehr als reine Sinusfunktion der reduzierten Zellenhöhe gegeben [siehe Gl. (4)]. Das äußert sich darin, daß sich bei der Auftragung des Gradienten als Funktion von $\sin \pi \xi$

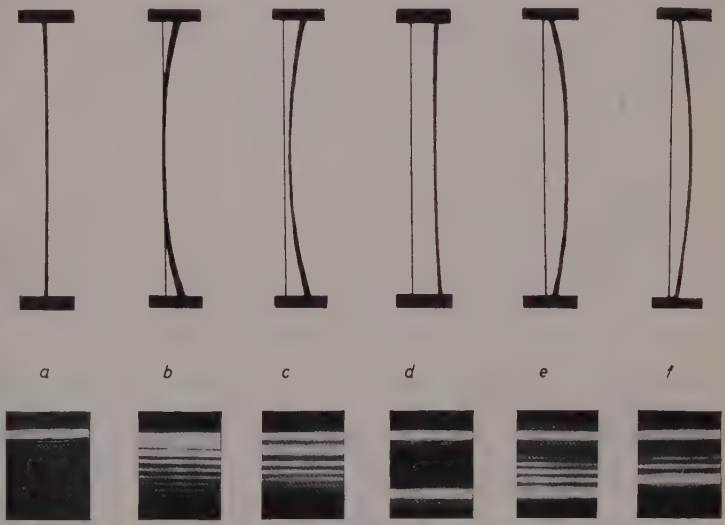


Abb. 1. Verlauf des Konzentrationsgradienten in der Thermodiffusionszelle in Richtung der Zellenhöhe z aus PHILPOT-SVENSSON-Aufnahmen (obere Reihe) und die entsprechenden GOUY-Interferenzaufnahmen (untere Reihe) für verschiedene Versuchszeiten. a) homogene Konzentration, keine Temperaturdifferenz, die GOUY-Linien der beiden Kammern fallen aufeinander; b) kurze Zeit nach Einschalten der Temperaturdifferenz, oben noch keine Sinusfunktion, unten beginnende Trennung der GOUY-Linien; c) längere Zeit nach Einschalten der Temperaturdifferenz, oben eine reine Sinusfunktion, unten getrennte GOUY-Linien; d) LUDWIG-SORET-Gleichgewicht, oben annähernd eine Gerade, unten maximaler Abstand der GOUY-Linien; e) Temperaturdifferenz wieder abgeschaltet, oben bildet sich eine Sinusfunktion, unten nähern die GOUY-Linien sich wieder; f) oben Verflachen der Sinuslinie, unten weitere Abnahme des Abstandes der GOUY-Linien; a) auf f) folgt schließlich wieder das homogene Gleichgewicht a)

die beiden Schenkel der Verteilungskurven nicht mehr auf eine Gerade reduzieren, sondern 2 Geraden entstehen. Man kann jedoch leicht zeigen, daß die Auswertung nach den beiden Parametern p und θ ebenso leicht möglich ist, wie bei der einfachen Sinusfunktion der Gl. (5). Man hat lediglich die bei einer bestimmten reduzierten Zellenhöhe ξ gemessenen Konzentrationsgradienten arithmetisch zu mitteln und diesen Mittelwert als Funktion von $\sin \pi\xi$ aufzutragen. Aus dem Achsenabschnitt der Geraden und der Neigung erhält man p und θ.

Eine experimentell einfachere Möglichkeit zur Bestimmung der Parameter p und θ wird bei Bierlein und Mitarbeitern[14] angegeben. Diese verwendeten eine optische Anordnung nach Gouy[15], welche den maximalen Konzentrationsgradienten in der Zellenmitte, $\xi = {}^1/_2$, mißt. Gl. (5) vereinfacht sich dann zu

$$\frac{1}{c_0}\frac{dc}{d\xi} = -p\left[1 - \frac{4}{\pi}\, e^{-t/\theta}\right] \quad \text{bei } \xi = \frac{1}{2} \tag{6}$$

für den Bereich $p < 0{,}3$; $t > \frac{\theta}{3}$; $c_0 \ll 1$.

Hierbei muß man das Gleichgewicht bei $t = \to \infty$ abwarten und erhält den Parameter p. Die Größe θ, bzw. den Diffusionskoeffizienten D, gewinnt man aus der Neigung der Geraden, die sich bei der Auftragung

$$\ln\left(1 - \frac{y}{y_\infty}\right) = \ln\frac{4}{\pi} - t/\theta \tag{7}$$

ergibt, hierin sind

$$y = \frac{1}{c_0}\frac{dc}{d\xi} \text{ der Gradient zur Zeit } t \text{ und } \xi = 1/2$$

$$y_\infty = \frac{1}{c_0}\frac{dc}{d\xi} \text{ der Gradient bei } t \to \infty \text{ und } \xi = 1/2.$$

Der Parameter θ, bzw. der Diffusionskoeffizient D, läßt sich mit einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle nicht nur auf dem Weg zum Ludwig-Soret-Gleichgewicht bestimmen, sondern auch auf dem Rückweg, d.h. nach dem Wegnehmen des Temperaturgradienten; dabei gleicht sich der Konzentrationsgradient wieder aus und strebt gegen Null. In gleicher Weise wie bei der Einstellung des Gleichgewichtes $t = \infty$ hat man eine gewisse Anlaufzeit, innerhalb der sich der Gra-

[14] J. A. Bierlein, Ch. R. Finch and H. R. Bowers, J. Chim. physique **54** (1957) 873.

[15] G. L. Gouy, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **90** (1880) 307.

dient an den beiden Zellenbegrenzungen auf Null einstellt, dann folgt der Konzentrationsgradient in der Zellenmitte langsam nach. Eine photographische Aufnahme dieses Ausgleichsvorganges ist ebenfalls in der Abb. 1 dargestellt. Die Lösung der partiellen Differentialgleichung der Diffusion ergibt sich auch hier als Fourierreihe, wobei man wiederum nur das erste Glied mit $k = 1$ zu berücksichtigen braucht, wenn man $t > \theta/3$ abwartet:

$$\frac{1}{c_0}\frac{dc}{d\xi} = -\frac{4p}{\pi}\, e^{-t/\theta} \cdot \sin \pi\xi \quad \text{für } p < 0{,}3. \tag{8}$$

Gl. (8) läßt sich bei der Messung der Verteilung des Konzentrationsgradienten über die reduzierte Zellenhöhe ξ, z. B. mit einer Philpot-Svensson-Optik in derselben Weise auswerten wie Gl. (5). Bei der Messung des Konzentrationsgradienten bei $\xi = {}^1/_2$ trägt man dann

$$\ln \frac{y}{y_\infty} = \ln \frac{4}{\pi} - t/\theta \tag{9}$$

auf und erhält wie bei der Gl. (7) aus der Steigerung der Geraden den Diffusionskoeffizienten.

III. Experimentelle Grundlagen

Das Prinzip der Messung des Konzentrationsgradienten beruht auf dem Wienerschen Gesetz, wonach parallel in die Zelle einfallendes Licht durch einen Gradienten des Brechungsindex um einen Winkel δ aus der optischen Achse abgelenkt wird. Dieser Winkel δ ist dem Gefälle des Brechungsindex proportional

$$\delta = \frac{dn}{d\xi} \cdot \frac{a}{h}$$

$\frac{dn}{d\xi}$ = Gradient des Brechungsindex
a = Zellenlänge [cm]
h = Zellenhöhe [cm].

Die Thermodiffusionszelle befindet sich in einem parallelen Lichtbündel zwischen zwei Schlierenlinsen. Im Brennpunkt der einen Linse liegt ein beleuchteter horizontaler Spalt, der im Brennpunkt der anderen Linse abgebildet wird. Tritt in der Zelle kein Gradient des Brechungsindex auf, so liegt das Spaltbild in derselben Höhe wie der Spalt selbst. Ein Gradient im Brechungsindex verschiebt das Spaltbild um einen

Betrag Z, der proportional dem Winkel δ und der Brennweite f der Linse ist.

$$Z = \delta \cdot f = \frac{dn}{d\xi} \cdot \frac{a}{h} \cdot f.$$

Der Gradient des Brechungsindex $\frac{dn}{d\xi}$ wird bei einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle durch zwei Größen hervorgebracht, den Temperaturgradienten, der bei kleinen Temperaturdifferenzen über die Zellenhöhe konstant ist, und den Konzentrationsgradienten, der entsprechend den Gln. (4) bis (9) mit der Zellenhöhe variiert:

$$Z = \frac{dc}{d\xi} \cdot \frac{dn}{dc} \cdot \frac{a \cdot f}{h} + \frac{dn}{dT} \Delta T \cdot \frac{a \cdot f}{h},$$

$$Z = \Delta Z + Z_T. \tag{10}$$

Wir benutzen bei allen unseren Messungen eine Differentialmethode, indem wir eine zweiteilige Zelle verwenden, wie sie in der Abb. 2 dargestellt ist. In die eine Kammer füllen wir das reine Lösungsmittel, in die andere die Lösung und erhalten sowohl bei dem Philpot-Svensson-Verfahren als auch bei der Gouyschen Anordnung jeweils eine Bezugslinie, die durch den Temperaturgradienten allein zustande kommt. Von dieser Bezugslinie aus messen wir den Konzentrationsgradienten ΔZ und haben damit das Temperaturgefälle kompensiert. Der Quotient y/y_∞ in der Gl. (7) und (9) wird dann $y/y_\infty = \Delta Z/\Delta Z_\infty$.

a) Messung der Verteilung des Konzentrationsgefälle

Beim Verfahren nach Philpot-Svensson[16] wird das Spaltbild auf einen Schrägspalt oder eine Phasenplatte abgebildet, die sich vor einer Zylinderlinse und einem vergrößernden Objektiv befindet. Durch diese Linsenkombination erhält man auf der photographischen Platte direkt den Verlauf des Brechungsindexgradienten mit der Zellenhöhe. Wir haben die in der Abb. 1 vorgelegten Messungen nur zur Orientierung durchgeführt, um die qualitative Übereinstimmung mit der Theorie sicherzustellen. Die Verteilung des Konzentrationsgradienten kann sowohl auf dem Weg zum Ludwig-Soret-Gleichgewicht als auch beim Ausgleichsvorgang durch eine Sinusfunktion dargestellt werden, solange nur $p < 0{,}3$ ist.

[16] H. Svensson, Kolloid.-Z. **90** (1940) 141.

b) Messung des maximalen Konzentrationsgradienten

Bierlein und Mitarbeiter[14] lassen von einem sehr schmalen Lichtspalt ein kohärentes Lichtbündel erzeugen, das sie einmal durch die Zelle selbst und an ihr vorbeiführen. Von der zweiten Schlierenlinse werden dann zwei Bilder des Lichtspaltes geliefert, deren Abstand gleich $\Delta Z + Z_T$ ist. Da nur ΔZ interessiert, muß Z_T aus gesonderten Eichmessungen mit reinem Lösungsmittel bestimmt werden.

Wir benutzen eine Doppelzelle, können somit das Lichtbündel einmal durch die Meßzelle und, statt an ihr vorbei durch die Luft, durch eine Lösungsmittelzelle mit gleichem Temperaturgradienten führen. Hierdurch können wir ΔZ als Differenz zweier Strahlen direkt messen.

Man erhält natürlich nicht nur das Bild des Spaltes, vielmehr treten Gouy-Interferenzlinien auf. In der Zelle liegt eine Konzentrationsverteilung vor, die symmetrisch zur Zellenmitte verläuft. Es tritt also unter- und oberhalb der Zellenmitte der gleiche Brechungsindex auf. Dementsprechend verlassen zwei Strahlen die Zelle unter gleichem Winkel und interferieren in der Brennebene der zweiten Linse. Experimentell zeigt sich nun, wie es in der Abb. 1 zu sehen ist, daß die Interferenzlinie, die laut Theorie der Zellenmitte zugeordnet werden muß, sehr viel intensiver ist als alle anderen. Diese Linie läßt sich daher bei Lösungen Hochpolymerer besonders gut zur Bestimmung der Parameter p und θ verwenden.

IV. Beschreibung der Apparatur

1. Optische Teile der Gouyschen Anordnung

Die optische Bank ist auf dem Sockel einer Drehbank befestigt. Als Beleuchtungsquelle verwenden wir eine *Hg*-Spektrallampe, hinter der ein feiner Spalt von 0,08 mm Breite angebracht ist. Unsere Schlierenlinsen haben eine Brennweite von je 82,5 cm. Zwischen der ersten Schlierenlinse und der Zelle befindet sich ein Interferenzfilter, das nur die grüne *Hg*-Linie von 5460 Å durchläßt. Im Brennpunkt der zweiten Schlierenlinse befindet sich eine Okular-Mikrometerschraube. Das Okular vergrößert das Spaltbild etwa 6mal, die Mikrometerschraube gestattet Verschiebungen der Gouy-Interferenzstreifen auf 0,01 mm abzulesen. Bei der Messung wird das Spaltbild mit einer in der Okular-Mikrometerschraube befindlichen Strichmarke zur Deckung gebracht.

2. Die verwendeten Zellen

In der vorliegenden Arbeit wurden Doppelkammerzellen von 100 mm Länge benutzt. Die Abb. 2 zeigt einen Querschnitt durch die Zellen, wobei der Übersichtlichkeit halber Oberteil, Polyamidrahmen und Unterteil auseinandergezogen gezeichnet sind. In Wirklichkeit rücken die beiden Silberplatten bis auf einen Abstand h (die Zellenhöhe) aneinander. Für Zellen verschiedener Höhe ist lediglich der Polyamidrahmen auszuwechseln. Auf die Silberplatten von Ober- und Unterteil sind Temperiermäntel aus Messing, die vom Thermostatenwasser durchflossen werden, aufgelötet. Durch den oberen Temperiermantel führen Einfüllöffnungen zum Meßraum, E_1 für das Lösungsmittel und E_2 für die Lösung. Der Polyamidrahmen dient zur Temperaturisolierung und ist mit einem glasartig aushärtenden Epoxydharz festgekittet.

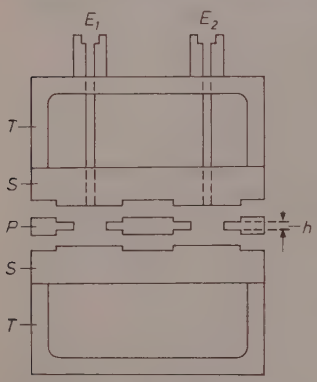


Abb. 2. Aufbau der verwendeten Zellen. P = Polyamidrahmen; S = Silberplatte; T = Temperiermantel; E = Einfüllöffnungen

Auf der Vorder- und Rückseite ist die Zelle durch Glasplatten abgeschlossen, diese sind auf $\pm\lambda$ geschliffen und werden von der Halterung der Zelle mittels Schrauben an die Stirnseiten des Polyamidrahmens gedrückt, wo sie zusätzlich aufgekittet sind.

Die Zelle muß vor der Messung mit einem Kathetometer und einer empfindlichen Wasserwaage (0,1 mm auf 1 Meter Länge) in horizontale Lage gebracht werden. Schon bei einer Neigung von 0,8 mm je Meter fallen die gemessenen LUDWIG-SORET-Koeffizienten erheblich zu niedrig aus, da eine Konvektionsströmung eintritt.

3. Die Thermostatisierung

Das Schema der Thermostatisierung ist aus der Abb. 3 zu ersehen. Die Temperatur unseres Meßraumes wird auf $20{,}0 \pm 0{,}1\,^{\circ}\mathrm{C}$ konstant gehalten. Zur Vermeidung schneller Temperaturänderungen in der Zelle Z ist diese mit einem Glaskasten G umgeben, der Öffnungen für die Zuleitung der Temperierschläuche besitzt. Die Temperierflüssigkeit wird durch etwa 1,5 m lange Weichgummischläuche von zwei Thermostaten T_1 und T_2 über je ein Dämpfungselement D nach den Temperier-

mänteln der Zelle geführt. Die Dämpfungselemente sind 250 cm³ große Dewargefäße, die eine unten offene Spirale aus Kupferrohr als Zuleitung sowie ein Ableitungsrohr und ein Steigrohr enthalten. Sie dienen dazu, kurzperiodisch Temperaturstöße zu dämpfen, Erschütterungen vom Thermostaten abzufangen und mittels des Steigrohres die Strömungsgeschwindigkeit zu messen, die sich mit einer Quetschschraube regulieren läßt. Die Thermostaten T_1 und T_2 sind kleine

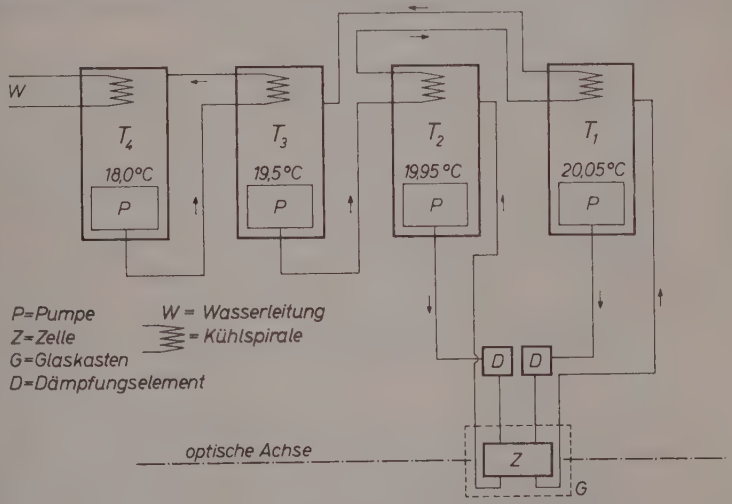


Abb. 3. Thermostatisierung der Meßzelle (siehe Text)

Thermostaten mit einer Kapazität von 1,5 Liter und werden elektronisch geregelt. Die Pumpleistung kann etwa zwischen 0,5 bis 3 Liter Wasser/Minute variiert werden. Um die Erschütterung der Motoren abzuleiten, ist das Motorengehäuse durch Klammern und Muffen mit einer in die Zimmerwand eingelassenen Stange starr verbunden. Als Kontaktthermometer werden Beckman-Kontaktthermometer (nach Wirth[17]) verwendet, die bei abgestimmter Heizung und Kühlung eine Temperaturkonstanz von $\pm 10^{-3}$ °C gewährleisten sollen. Die Heizelemente der Thermostaten sind mit Schiebewiderständen von 1200 Ω in Reihe geschaltet, so daß Stromstöße zwischen etwa 10 und 20 Watt eingestellt werden können. Den Kühlspiralen der Thermostaten T_1 und T_2 wird durch einen weiteren

[17] H. Wirth (unveröffentlicht DBPa).

Thermostaten T_3 ein Kühlwasserstrom von etwa 19,5 °C zugeführt, der erst den auf etwa 19,95 °C gehaltenen Thermostaten T_2 und danach den wärmeren Thermostaten T_1 (20,05 °C) durchfließt. Mit dieser Schaltung machen sich Temperaturschwankungen des Thermostaten T_3 im Temperaturgradienten der Zelle kaum bemerkbar. Der Thermostat T_3 muß auf etwa $\pm 0{,}01$ °C konstant gehalten werden. Die Kühlspirale des Thermostaten T_3 wird durch einen weiteren Thermostaten T_4 gespeist, der auf $18{,}0 \pm 0{,}1$ °C eingestellt ist. Dieser Thermostat ist zur Kühlung mit der Wasserleitung verbunden.

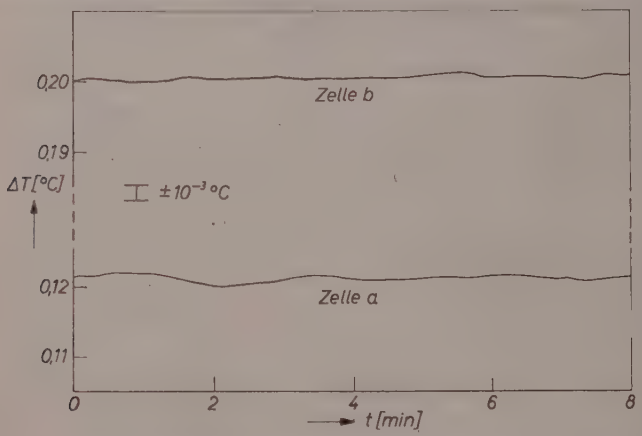


Abb. 4. Zeitliche Temperaturschwankungen in der Zelle

Die Abb. 4 zeigt die optisch gemessene Temperaturkonstanz Z unserer Anordnung. Die Temperaturschwankungen betragen maximal $\pm 10^{-3}$ °C in der Temperaturdifferenz, sind im allgemeinen jedoch noch kleiner.

In der Abb. 5 ist die in den Thermostaten T_1 und T_2 mit BECKMAN-Thermometern gemessene Temperaturdifferenz gegen die optisch in der Zelle gemessene Temperaturdifferenz aufgetragen. Der Temperaturabfall von den Thermostaten zur Zelle beträgt nur 5 bis 8% je nach der Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers.

4. Die Justierung des optischen Systems

Wenn die Zellenfenster genau senkrecht zur Horizontalen, d.h. zu Zellenboden und Zellendecke, aufgekittet sind, bietet die Justierung des Systems keine Schwierigkeiten. Man braucht lediglich die Zelle

horizontal zu stellen und Spalt, Linsenmitten und Zellenmitte mit einem Kathetometer in gleiche Höhe zu bringen. Das Spaltbild erscheint dann ebenfalls in der gleichen Höhe, wenn in der Zelle kein Gradient des Brechungsexponenten vorliegt.

Steht das Eintrittsfenster des Lichtstrahles nicht genau senkrecht zur Zellenbegrenzung, so läuft der Strahl schräg durch die gefüllte Zelle, eine Justierung in der oben beschriebenen Art ist nicht möglich.

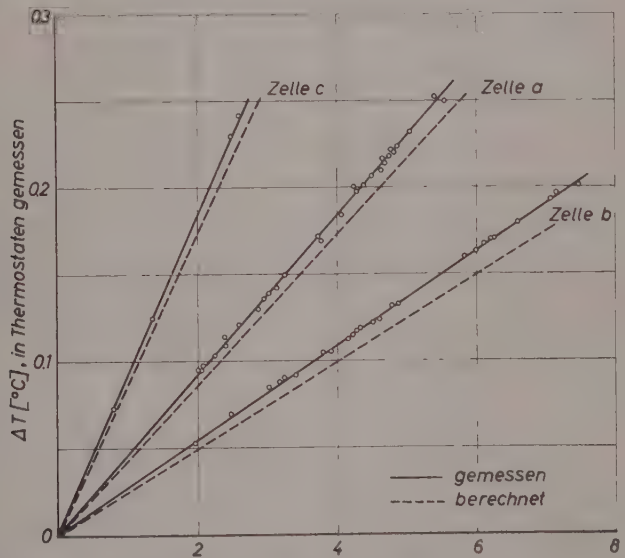


Abb. 5. Temperaturdifferenz in den Thermostaten T_1 und T_2 als Funktion der Verschiebung des Spaltbildes Z_T. Die gestrichelte Gerade ist nach Gl. (10) berechnet

Außerdem kann man den austretenden Strahl dann keiner bestimmten Zellenhöhe mehr zuordnen. Das Austrittsfenster darf etwas schief stehen, es spielt bei der Zuordnung des Lichtstrahles zu einer bestimmten Zellenhöhe keine Rolle. In der Abb. 6 sind diese Verhältnisse dargestellt. Die Ablenkung des Lichtes bei schiefem Einfall unter dem Winkel α in einen Körper der Dicke d ist bekanntlich

$$\delta = d \sin\alpha \left(1 - \frac{\cos\alpha}{\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}}\right)$$

und bei kleinem α

$$\frac{\delta}{d} \approx 0{,}7 \cdot \alpha.$$

Um diese Größe kleiner als 10^{-3} zu halten, das entspricht einer Abweichung δ/d von 0,1 mm auf 100 mm Länge, muß der Winkel des einfallenden Strahles zum Einfallslot des Eintrittsfensters von der gleichen Größenordnung sein. Diese extreme Forderung ist durch die große Zellenlänge und die sehr niedrige Zellenhöhe bedingt. Bei Diffusionsmessungen darf der Lichtstrahl nur um maximal 20% der relativen Zellenhöhe abgelenkt werden.

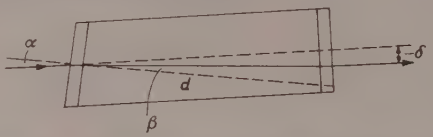


Abb. 6. Einfluß einer Neigung der Zellenscheiben auf den optischen Strahlengang

Ohne spezielle optische Hilfsmittel ist es schwierig, die Glasfenster mit dieser Genauigkeit anzubringen. Man kann jedoch messen, ob die Eintrittsfenster schief sitzen, indem man eine Skala durch die gefüllte Zelle photographiert und die Anzahl der Skalenstriche auszählt,

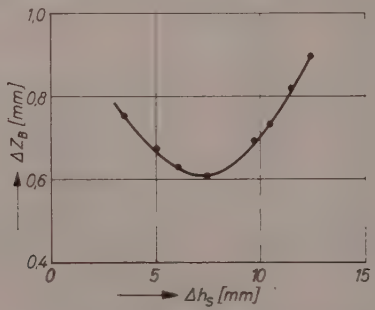


Abb. 7. Abstand des ersten Beugungsmaximums vom Hauptmaximum ΔZ_B als Funktion der Höhe des Spaltes Δh_s

die mit der aus Zellenhöhe und Vergrößerungsfaktor berechneten Zahl übereinstimmen muß. Auf diese Weise ließ sich bei Zellenhöhen von 2 bis 4 mm feststellen, daß die Stellung der Eintrittsfenster den Anforderungen genügte.

Es gibt eine Möglichkeit, auch bei schief sitzendem Eintrittsfenster die Forderung zu erfüllen, daß der Lichtstrahl die Zelle parallel durchläuft. Diese Methode haben wir bei einer Zellenhöhe von ca. 1 mm angewandt. Sie besteht darin, daß man den Lichtspalt S in der Höhe

solange verändert, bis der Abstand des ersten FRAUNHOFERschen Beugungsmaximum vom Hauptmaximum ein Minimum zeigt. Dann ist die Öffnung für den Lichtstrahl am größten. Die Abb. 7 zeigt die Ausführung einer derartigen Justierung. Durch Beobachtung dieses Abstandes kann man auch während der Messungen auf einfache Weise kontrollieren, ob die optische Anordnung noch gut justiert ist.

5. Ausführung der Messung

Vor der Messung werden zunächst die Thermostaten eingeschaltet und nach etwa 15 Minuten die eine Kammer der Zelle mit dem Lösungsmittel und die andere Kammer mit der Lösung gefüllt. Mit

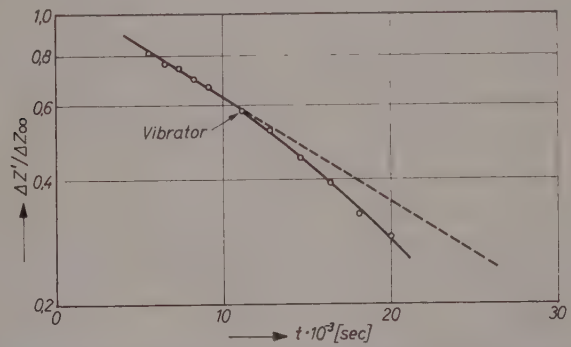


Abb. 8. Einfluß von Vibrationen auf die Messung des Diffusionskoeffizienten. Die gestrichelte Gerade wird ohne Vibrator beobachtet. Mit Vibrator wird die Neigung größer, der Diffusionskoeffizient nimmt zu

der Okular-Mikrometerschraube wird jetzt die zeitliche Zunahme des Abstandes ΔZ der Spaltbilder aus den beiden Kammern gemessen. Es ergeben sich im Okular die in der unteren Reihe der Abb. 1 gezeigten Bilder.

Der Abstand ΔZ ist solange zu registrieren, bis er konstant geworden und damit das LUDWIG-SORET-Gleichgewicht erreicht ist. Bei bekannten Diffusionskoeffizienten D läßt sich die hierzu erforderliche Zeit abschätzen zu $t_\infty \approx 5\theta = \frac{5h^2}{\pi^2 D}$, da sich im weiteren Verlauf der Thermodiffusion ΔZ nur noch um $e^{-5} \approx 0{,}7\,\%$ vergrößert.

Dies ist die Messung auf dem Hinweg zum LUDWIG-SORET-Gleichgewicht. Man kann die Diffusionskoeffizienten jedoch auch auf dem Rückweg zum homogenen Gleichgewicht bestimmen: Hierzu

werden die Thermostaten abgeschaltet, worauf sich der Temperaturgradient sehr viel schneller ausgleicht als der Konzentrationsgradient. Die Verschiebung Z_T ist nach etwa 30 Minuten verschwunden. Man mißt dann ΔZ als Funktion der Zeit, bis $\Delta Z \approx 0$ geworden ist. Bei unserem Versuchsaufbau ist hierbei die Bedingung $\Delta Z = 0$ bis auf einen Fehler von $\pm 0{,}001\,°C$ erfüllt.

Unsere Messungen zeigten, daß man auf dem Rückweg, d.h. bei abgeschalteten Thermostaten, zuverlässigere Resultate erhält als auf dem Hinweg. Besonders deutlich ist der Unterschied bei niedrigen Konzentrationen zu bemerken. Dies ist zum Teil den Erschütterungen zuzuschreiben, die von den Thermostaten herrühren. Wir haben zur Nachprüfung bei einem Versuch auf dem Rückweg durch einen Vibrator künstlich Erschütterungen der Meßzelle erzeugt. Wie es in der Abb. 8 dargestellt ist, wird dadurch die Diffusionsgeschwindigkeit größer, so daß zu hohe Diffusionskoeffizienten vorgetäuscht werden. Außerdem ist auf dem Rückweg die Temperaturdifferenz $\Delta T = 0$ leichter genau einzuhalten wie das endliche ΔT von z.B. 0,1 °C auf dem Hinweg.

Über die Ergebnisse der mit dieser Apparatur ausgeführten Thermodiffusionsmessungen an Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts und verschiedener Uneinheitlichkeit wird in einer folgenden Arbeit berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe, der Max Buchner-Forschungsstiftung für ein Stipendium (K. N.).

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 35–51 (1961)

Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren

II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Ludwig-Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol

Von

K. Nachtigall * und G. Meyerhoff

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 11. Februar 1961)

Zusammenfassung

Mittels einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle, die den zeitlichen Verlauf von Konzentrationsänderungen optisch direkt zu verfolgen erlaubt, wurden Polystyrole ($M = 4{,}4 \cdot 10^4$ bis $2{,}85 \cdot 10^6$) in Toluol untersucht. Aus einer Messung lassen sich gleichzeitig die Diffusionskoeffizienten D und die Ludwig-Soret-Koeffizienten $\frac{D'}{D}$ ermitteln.

Für gut fraktionierte Präparate stimmen die Diffusionskoeffizienten aus der Thermodiffusion im untersuchten Bereich ($D = 0{,}7$ bis $10 \cdot 10^{-7} \mathrm{cm^2 sec^{-1}}$) mit den gleichfalls gemessenen Werten der freien Diffusion überein. Besonders für hohe Molekulargewichte weist die neue Meßmethodik Vorteile gegenüber der Messung bei freier Diffusion auf.

Weniger einheitliche Präparate ergeben in der Thermodiffusionszelle etwas niedrigere D-Werte. Eine Untersuchung des Durchschnittswertes von D für die Thermodiffusion zeigt, daß der Unterschied zum Diffusionskoeffizienten der freien Diffusion aus der Polymolekularität erklärt werden kann.

Die Ludwig-Soret-Koeffizienten erwiesen sich in unserem Temperaturbereich (bis $\Delta T = 0{,}5\,^\circ\mathrm{C}$) als unabhängig von der Temperaturdifferenz. Diese Koeffizienten nehmen mit steigendem Molekulargewicht und abnehmender Konzentration zu. Im Vergleich zu Messungen von Emery und Drickamer liegen unsere Ludwig-Soret-Koeffizienten bei gleichem Molekulargewicht etwas niedriger. Die rein thermischen Diffusionskoeffizienten D' zeigen fast keine Abhängigkeit vom Molekulargewicht und eine nur wenig ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit.

* Dissertation Mainz 1960, Teil II.

I. Einleitung

Im ersten Teil unserer Arbeiten zur Thermodiffusion von Hochpolymeren[1] wurde eine experimentelle Methodik beschrieben, die es erlaubt, aus der Beobachtung der Thermodiffusion die Diffusionskoeffizienten D und die Ludwig-Soret-Koeffizienten $\frac{D'}{D}$ von Polymeren in Lösung zu bestimmen. Aus diesen beiden Größen ergibt sich dann gleichzeitig der thermische Diffusionskoeffizient D'. Über die drei verschiedenen Diffusionskoeffizienten und ihre experimentellen Ausgangsbedingungen vgl.[2].

Gewöhnlich ermittelt man den Diffusionskoeffizienten D aus der freien eindimensionalen Diffusion unter isothermen Bedingungen. Die im Prinzip so einfache klassische Diffusion ist jedoch gerade für Hochpolymere mit sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten ($D = 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1}) experimentell mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Besonders wichtig ist für die freie Diffusion dann eine scharfe Grenzschicht zwischen Lösung und Lösungsmittel zu Beginn des Versuches. Etwaige Ungenauigkeiten in der Grenzschicht spielen bei niedermolekularen Lösungen keine Rolle, da sie sich sehr schnell ausgleichen. Bei sehr hochmolekularen Lösungen kann der Ausgleich dagegen viele Stunden dauern und eine Messung von D unmöglich werden.

Bei der Thermodiffusion tritt eine solche Grenzschicht nicht auf. Als Anfangszustand hat man eine homogene Lösung zwischen zwei horizontalen Platten verschiedener Temperatur. Diese Ausgangsbedingungen zusammen mit dem Ludwig-Soret-Koeffizienten, der mit zunehmendem Molekulargewicht steigt und somit für hohe Polymerisationsgrade einen größeren Trenneffekt ergibt, sollten eine besonders günstige Messung von Diffusionskoeffizienten für sehr große Moleküle erwarten lassen.

Da außerdem die Ludwig-Soret-Koeffizienten und ihre Abhängigkeit von der Konzentration wesentliche Aussagen über den Lösungszustand von Polymeren zu liefern vermögen, erschien es uns interessant, mit Hilfe der konvektionsfreien Thermodiffusionszelle eine Reihe von Polystyrolen in Toluol zu untersuchen. Es wurden dabei Polymere von verschiedenem Molekulargewicht und ver-

---

[1] K. Nachtigall und G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. Neue Folge (1961), siehe die voranstehende Veröffentlichung.

[2] G. Meyerhoff, H. Lütje und B. Rauch, Makromolekulare Chem. 44—46 (2961) 489.

schiedener Einheitlichkeit benutzt und sowohl die Zellenhöhe als auch die Temperaturdifferenz bei den Messungen variiert. Gesonderte Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten aus der klassischen freien Diffusion dienten zum Vergleich.

II. Experimentelle und präparative Daten

1. Meßzellen

Drei verschieden hohe Meßzellen des beschriebenen Typs[1] standen zur Verfügung, ihre Abmessungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1
Zellenabmessungen (in mm)

Zelle	Höhe h	Länge l
a	1,19 ± 0,01	102
b	2,05 ± 0,025	101
c	4,04 ± 0,01	100

Tabelle 2. *Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten der Präparate K3, HC, MC in Toluol bei 20 °C*

Präparat	$S_0 \cdot 10^{13}$	$D_0 \cdot 10^7$
K3	4,75	4,03
HC	9,65	1,17
MC	18,1	0,74

2. Präparate und Konstanten der Messungen

Für sämtliche Polystyrole wurde durch Sedimentations- und Diffusionsmessungen das Molekulargewicht bestimmt, lediglich für das Präparat WK 4 wurde M nach Eichmessungen[3] aus der Viskositätszahl in Benzol bzw. Toluol ermittelt. Das Präparat II-26-52 und zwei unfraktionierte anionische Präparate nach Szwarc W 48, C 14 sind früher beschrieben worden[4] bzw. [5]. In der Tab. 2 sind die Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten der in dieser Arbeit erstmals untersuchten Polystyrole aufgeführt. Die Meßtechnik war hierbei dieselbe wie bisher[3,4,5].

Die Tab. 3 faßt die Viskositätszahlen in Toluol (in $cm^3\ g^{-1}$), die Molekulargewichte und die Schulzschen Uneinheitlichkeiten $U = \frac{M_w}{M_n} - 1$ zusammen. Die Werte von U sind durch M_w und M_n-Messungen für die Präparate II-26-52, W 48, C 14, für die übrigen Präparate durch Auswertung von Fraktionierungen ermittelt.

---

[3] G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 335.
[4] G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **37** (1960) 97.
[5] G. Meyerhoff, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 100.

Tabelle 3. *Polystyrolpräparate*

Präparat	$[\eta]_{Tol.}$	$M_{S,D} \cdot 10^{-3}$	U
WK 4	24,6	44*	
K 3	55,2	140	
II-26-52	149	540	$< 0{,}2$
HC	250	960	
MC	638	2850	
W 48	42,3	101	0,4
C 14	80,3	226	0,5

* M_η nach[3].

Wir führten alle Messungen bei einer mittleren Temperatur von 20,0 °C aus und benutzten Toluol (p.a. Merck) als Lösungsmittel. Das Brechungsinkrement von Polystyrol[6] ist dann

$$\frac{dn}{dc} = 0{,}110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

und der Temperaturgradient des Brechungsindex[7]

$$\frac{dn}{dT} = 5{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1}.$$

Die beiden Schlierenlinsen unserer Optik hatten eine Brennweite von $f = 82{,}5$ cm, das verwandte Licht eine Wellenlänge von $\lambda = 5460$ Å.

III. Bestimmung der Diffussions- und Ludwig-Soret-Koeffizienten aus den Interferenzlinien

In der vorangegangenen Veröffentlichung[1] gaben die dortigen Gln. (7) und (8) den Zusammenhang zwischen der Größe θ, dem Gradienten y und der Zeit t an. Über die Gl. (10) war y mit den optischen Verschiebungen Z des Spaltenbildes verknüpft. Wir bezeichneten den Abstand der Spaltbilder aus den beiden Meßkammern mit ΔZ [cm] für die Zeit t [sec] und mit ΔZ_∞ für das Ludwig-Soret-Gleichgewicht mit $t \to \infty$. Die Bestimmungsgleichungen für den Diffusionskoeffizienten D lauten dann bei der Messung auf dem Hinweg vom homogenen zum Ludwig-Soret-Gleichgewicht

$$\ln\left(1 - \frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty}\right) = \ln\frac{4}{\pi} - \frac{t}{\theta} \qquad (1)$$

[6] O. Bodmann, Dissertation Mainz 1955.

[7] A. F. Froziati, J. Res. nat. Bur. Standards **44** (1950) 373.

und auf dem Rückweg nach Wegnahme der Temperaturdifferenz

$$\ln \frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty} = \ln \frac{4}{\pi} - \frac{t}{\theta}. \tag{2}$$

Mit der Zellenhöhe h ergibt sich D aus

$$D = \frac{h^2}{\pi^2 \theta}. \tag{3}$$

Zur Auswertung wird

$$1 - \frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty} \text{ bzw. } \frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty}$$

auf einfach-logarithmischem Papier als Funktion der Zeit aufgetragen, wie es in der Abb. 1 dargestellt ist. Man erhält dann θ und D aus der Neigung der sich ergebenden Geraden.

Zur Bestimmung des LUDWIG-SORET-Koeffizienten $\frac{D'}{D}$ benötigt man den maximalen Abstand ΔZ_∞ der GOUY-Linien der Spaltbilder. Mit l = Länge der Zelle und f = Brennweite der zweiten Schlierenlinse, c_0 = der Einwaagekonzentration und ΔT = Temperaturdifferenz zwischen den oberen und unteren Metallplatten der Zelle ergibt sich $\frac{D'}{D}$ aus

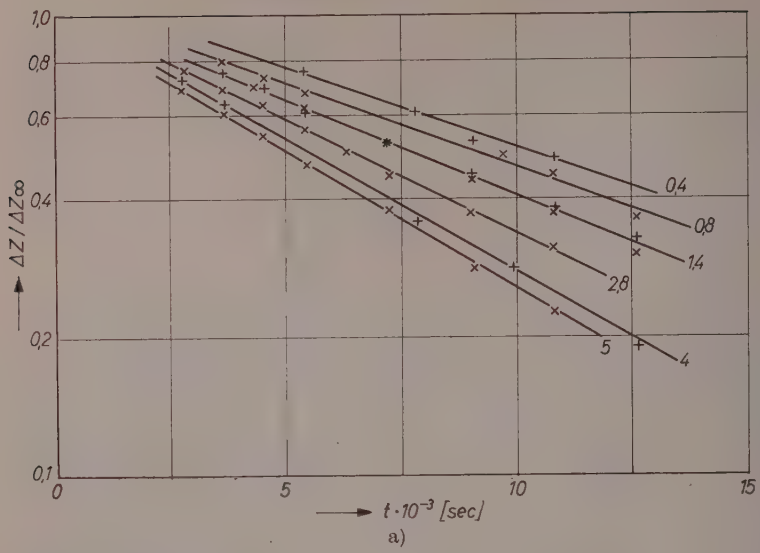
$$\frac{D'}{D} = \frac{\Delta Z_\infty}{c_0 \Delta T} \frac{h}{l \cdot f}. \tag{4}$$

Der thermische Diffusionskoeffizient D' folgt schließlich als Produkt des Diffusionskoeffizienten D mit den LUDWIG-SORET-Koeffizienten $\frac{D'}{D}$.

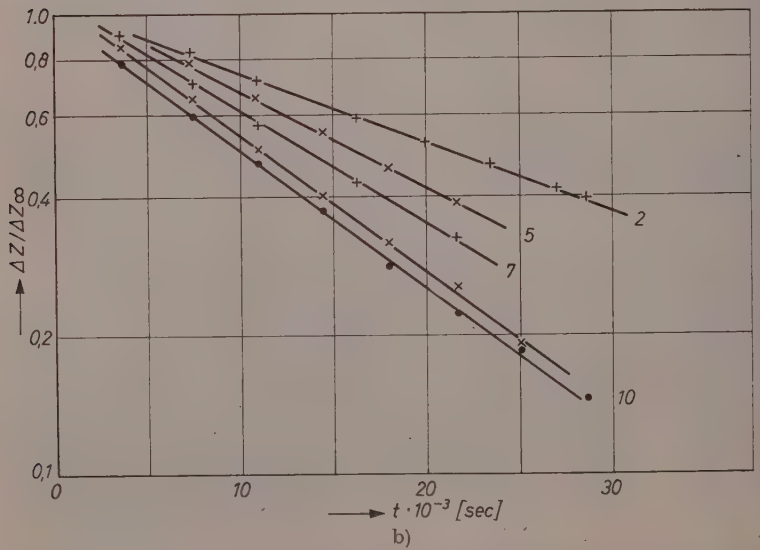
IV. Diffusionskoeffizienten von Polystyrolen mit geringer Uneinheitlichkeit

In diesem Abschnitt werden die ersten fünf in der Tab. 3 aufgeführten Polystyrolpräparate untersucht, die relativ einheitlich sind. Ihre Uneinheitlichkeit ist kleiner als 0,2.

In der Abb. 1 sind die gemessenen relativen Verschiebungen der Spaltbilder als Funktion der Zeit in halblogarithmischem Maßstab aufgetragen. In Übereinstimmung mit der Theorie, ergibt sich eine Gerade, aus deren Neigung nach Gl. (1) bzw. Gl. (2) und Gl. (3) der Diffusionskoeffizient ermittelt wird. Für die Zelle *b* ist in der Abb. 1 b auch eine Messung aufgetragen, die auf dem Weg zum stationären Zustand gewonnen wurde, alle übrigen Messungen wurden auf dem Rückweg vorgenommen.



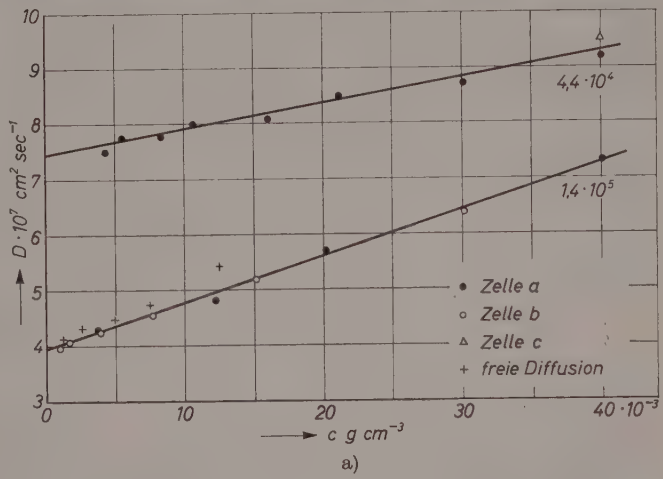
a)



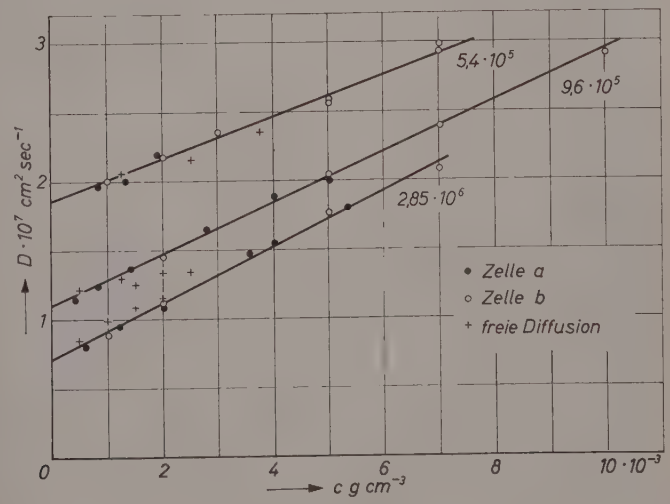
b)

Abb. 1. Relative Verschiebung des Spaltbildes als Funktion der Zeit für das Präparat HC ($M = 9{,}6 \cdot 10^5$) und verschiedene Konzentrationen (in g cm$^{-3} \cdot 10^3$). 1a) Zelle a, 1b) Zelle b. Die Punkte in 1b) bei $c = 10 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} sind Messungen auf dem Hinweg, die Ordinate hierfür ist $1 - \frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty}$

Die aus der Neigung der Geraden bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in der Abb. 2 als Funktion der Konzentration aufgetragen. Neben diesen Meßwerten enthält die Abb. 2 noch Messungen an



a)



b)

Abb. 2. Diffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration für Polystyrole mit geringer Uneinheitlichkeit und verschiedenen Molekulargewichten von $M = 4{,}4 \cdot 10^4 - 2{,}85 \cdot 10^6$ gemessen in Thermodiffusionszellen verschiedener Höhe und in einer Diffusionsschieberzelle[8]

denselben Polystyrolfraktionen, die bei freier Diffusion mit einer Schieberzelle[8] und einer Philpot-Svensson-Optik ermittelt wurden. Beim Vergleich der Diffusionskoeffizienten wurde angenommen, daß die Einfüllkonzentration der Thermodiffusionszelle gleich der Endkonzentration für $t \to \infty$ der (freien) Diffusionszelle ist. Es wurden also die bei der Diffusion üblichen Konzentrationsangaben halbiert.

Wie die Abb. 2 zeigt, ist die Übereinstimmung der mit den beiden Methoden bestimmten Diffusionskoeffizienten gut.

Der Meßfehler bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mit der Thermodiffusion ist umgekehrt proportional der Ablenkung des Lichtes ΔZ_∞ durch den Konzentrationsgradienten im Ludwig-Soret-Gleichgewicht. Bei ΔZ_∞-Werten zwischen 1,5 und 2 mm kann man den Diffusionskoeffizienten auf $\pm 1\%$ genau bestimmen, bei $\Delta Z_\infty = 0{,}5$ mm steigt der Meßfehler auf $\pm 3\%$ bis $\pm 4\%$ an. Die Ablenkung des Lichtes in der Ebene des Spaltbildes ist durch die Gl. (4) gegeben.

Unter Verzicht auf die Meßwerte der Ludwig-Soret-Koeffizienten läßt sich damit eine Verkleinerung der Konzentration c_0 durch eine Erhöhung des Temperaturgradienten ΔT kompensieren und eine höhere Genauigkeit in der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten auch bei kleinen Konzentrationen erzielen. Die Ludwig-Soret-Koeffizienten lassen sich dann jedoch nicht mehr bestimmen, weil die Ablenkung des Lichtes durch den Temperaturgradienten so groß wird, daß kein Licht mehr aus der Zelle austritt. Erst nach dem Temperaturausgleich ist die dem Konzentrationsgradienten zugeordnete Verschiebung wieder beobachtbar.

V. Diffusionskoeffizienten von Polystyrolen mit mittlerer Uneinheitlichkeit. Mittelwert des Diffusionskoeffizienten

In der Abb. 3 sind die Thermodiffusionsmessungen an dem Präparat W 48 mit einer Uneinheitlichkeit $U = 0{,}4$ wiedergegeben. Im Gegensatz zu den Messungen an den einheitlicheren Polystyrolen in der Abb. 1 zeigt die halblogarithmische Darstellung von $\frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty} = f(t)$ keinen linearen Zusammenhang mehr. Es tritt eine Krümmung auf, so daß die sich aus den Tangenten der Kurven ergebenden Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Versuchszeit t niedriger werden.

Es ist also wahrscheinlich, daß der Diffusionskoeffizient, der für polymolekulare Substanzen stets nur einen Mittelwert darstellen

[8] G. Meyerhoff, Makromolekulare Chem. **6** (1951) 197.

kann, zeitabhängig ist. Die Zeitabhängigkeit dürfte mit der Polymolekularität zusammenhängen. Dies trifft in der Tat zu, wie eine Betrachtung der Mittelwertbildung für D aus der Thermodiffusion zeigt.

Betrachten wir, wie in der Abb. 1, den Rückweg zum homogenen Gleichgewicht, so ist nach Gl. (8) von Teil I die relative Verschiebung des Spaltbildes für jedes Molekulargewicht i mit dem Massenanteil c_i (und $\sum_i c_i = c_0$)

$$Z_i = \frac{4}{\pi} c_i p_i e^{-t/\theta_i} \cdot K \tag{5}$$

mit $p_i = \left(\frac{D'}{D}\right)_i \Delta T$ und K = Konstante.

Die gesamte relative Verschiebung aller Molekulargewichtskomponenten des Polymeren wird folglich

$$\frac{\Delta Z}{\Delta Z_\infty} = \frac{\frac{4}{\pi} \sum_i c_i p_i e^{-t/\theta_i}}{\sum_i c_i p_i} \cdot \tag{5a}$$

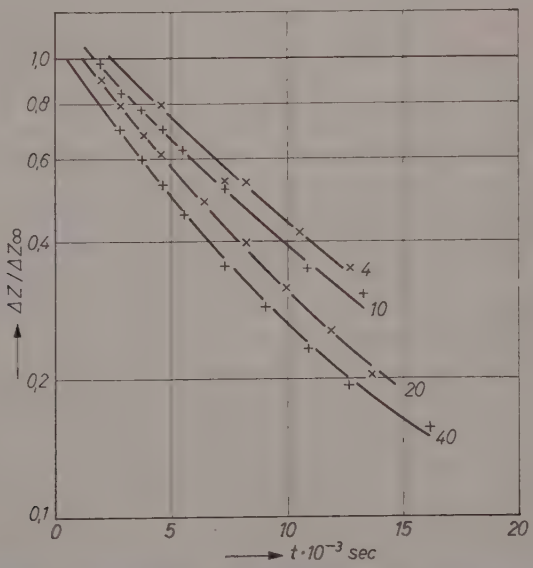


Abb. 3. Relative Verschiebung des Spaltbildes als Funktion der Zeit für ein weniger einheitliches Polystyrol (W 48, $M = 10^5$) und verschiedene Konzentrationen (in g cm^{-3} · 10^3). Zelle b

Wegen Gl. (2) haben wir diesen Ausdruck zunächst zu logarithmieren, Differentiation nach t liefert dann $1/\theta$ und mit Gl. (3) den Diffusionskoeffizienten D aus der Thermodiffusion zu

$$D = \frac{\sum_i c_i p_i D_i e^{-t/\theta_i}}{\sum_i c_i p_i e^{-t/\theta_i}} . \tag{6}$$

Im Mittelwert tritt also, wie erwartet, die Zeit t auf, außerdem auch noch durch p_i der Ludwig-Soret-Koeffizient $\left(\frac{D'}{D}\right)_i$. Der Zeiteinfluß läßt sich aus der Gl. (6) eliminieren, wenn man zur Zeit $t \to 0$ übergeht. Wäre dann noch p_i vom Molekulargewicht unabhängig, so fände man für D das Gewichtsmittel

$$D_w = \frac{\sum_i c_i D_i}{\sum_i c_i} .$$

Die Ludwig-Soret-Koeffizienten und damit p nehmen jedoch mit steigendem Molekulargewicht zu. Der Mittelwert

$$\lim_{t \to 0} D = \frac{\sum_i c_i p_i D_i}{\sum_i c_i p_i} \tag{6a}$$

ist daher kleiner als der Gewichtsdurchschnitt.

Die bisherigen wenigen Messungen an relativ uneinheitlichen Polystyrolen reichen zu einer quantitativen Prüfung der Gl. (6) nicht aus. Qualitativ kann man zeigen, daß sie im Vergleich mit unseren Messungen die wesentlichen Dinge richtig wiedergibt: In den Mittelwert D geht die Zeit t ein. e^{-t/θ_i} nimmt mit dem Molekulargewicht zu, das Zeitglied bedingt also eine bevorzugte Zählung der hohen Molekulargewichte und der Mittelwert D ist um so kleiner, je größer t ist.

Wenn wir die Messung der Abb. 3 auswerten wollen, so können wir durch die Meßpunkte für jede Konzentration eine mittlere Gerade legen und daraus einen Diffusionskoeffizienten $\bar{D}$ berechnen. Die auf diese Weise ermittelten $\bar{D}$-Werte sind in der Abb. 5 als Funktion der Konzentration aufgetragen; daneben enthält die Abbildung noch die bei freier Diffusion ermittelten Diffusionskoeffizienten[5]. Die nach $c = 0$ extrapolierten Diffusionskoeffizienten sind um etwa 10% niedriger als die bei freier Diffusion. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Diffusionskoeffizienten weniger stark von der Konzentration abhängen, als aus den Messungen an den einheitlichen Polystyrolen zu erwarten wäre.

Eine sinnvollere Auswertung der Messungen erhält man durch graphische Differentiation der Kurven der Abb. 3. Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten $D = f(t)$ sind entsprechend der Gl. (6a) nach $t \to 0$ zu extrapolieren. Um mit der Bedingung $t > \frac{\theta}{3}$ für die Gln. (1) und (2) nicht in Konflikt zu geraten, dürfte man streng nur bis z.B. $t = \frac{\theta}{3}$ extrapolieren. Jedoch ist die graphische Differentiation ohnehin nur bei sehr genau meßbaren Verschiebungen ΔZ, also bei hohen Konzentrationen und größeren Zeiten durchzuführen.

In der Abb. 4 ist diese Extrapolation für das Polystyrol W 48 ausgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, daß der nach $t = 0$ extrapolierte Diffusionskoeffizient bezogen auf den Mittelwert über die gesamte Meßkurve bei hohen Konzentrationen sehr viel höher

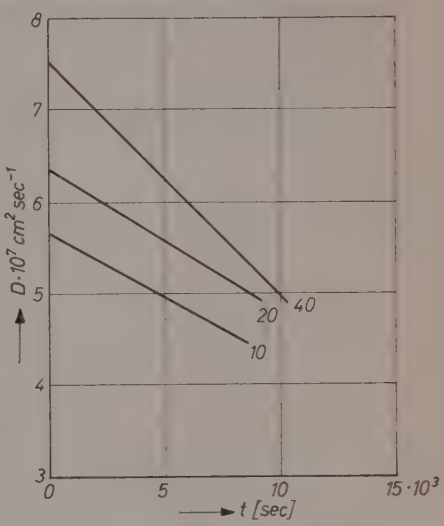


Abb. 4. Extrapolation der aus der Abb. 3 bestimmten Diffusionskoeffizienten nach $t = 0$ für die Konzentrationen $c = 10$, 20, $40 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3}

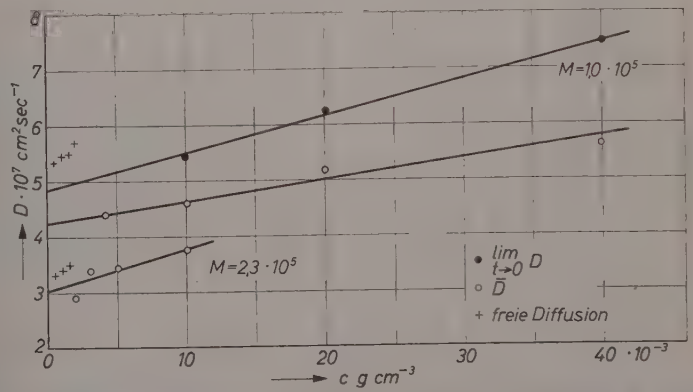


Abb. 5. Diffusionskoeffizienten der uneinheitlicheren Polystyrole in Abhängigkeit von der Konzentration. Zum Vergleich sind die bei freier Diffusion gefundenen Diffusionskoeffizienten (Kreuze) eingezeichnet

liegt als bei niedrigen Konzentrationen. Die auf diese Weise nach $t = 0$ extrapolierten Diffusionskoeffizienten sind in der Abb. 5 als Funktion der Konzentration aufgetragen. Die Konzentrationsabhängigkeit ist größer und auch die nach $c = 0$ extrapolierten Diffusionskoeffizienten liegen höher als bei der weniger definierten ersten Auswertung.

VI. Messung der Ludwig-Soret-Koeffizienten

Zunächst wurde mit einigen Versuchen festgestellt, daß die Meßwerte der Ludwig-Soret-Koeffizienten in unserem ΔT-Bereich nicht von der Größe der Temperaturdifferenz in der Zelle abhängen, wie die

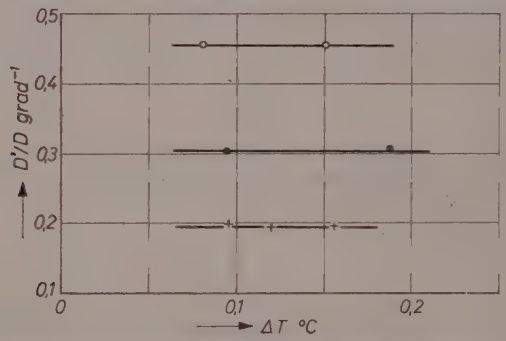


Abb. 6. Einfluß der Temperaturdifferenz auf die Meßwerte der Ludwig-Soret-Koeffizienten. • $M = 5{,}4\ 10^5$ $c = 1{,}9$ g/l; ○ $M = 5{,}4\ 10^5$ $c = 7$ g/l; + $M = 1{,}4\ 10^5$ $c = 6$ g/l

Abb. 6 zeigt. Weiterhin konnten wir nur bei sehr kleinen Verkantungen der Zelle um die optische Achse keinen Einfluß auf die Größe dieser Koeffizienten feststellen; siehe Abb. 7. Wir stellten die Querneigung unserer Zelle auf $\pm 0{,}1$ mm je Meter ein und konnten so sicher sein, daß keine Konvektionsströmungen auftreten, die kleinere Ludwig-Soret-Koeffizienten vortäuschen würden. Erhärtet werden diese Befunde durch die Übereinstimmung der Koeffizienten, die mit verschiedenen Zellenhöhen gemessen sind. Die Meßwerte sind in der Abb. 8 als Funktion der Konzentration aufgetragen.

Wie die graphische Darstellung zeigt, steigen die Ludwig-Soret-Koeffizienten mit abnehmender Konzentration besonders bei den hohen Molekulargewichten steil an und nehmen mit dem Molekulargewicht zu. Bei sehr hohen Konzentrationen werden die Unterschiede zwischen den Ludwig-Soret-Koeffizienten verschiedener Molekular-

gewichte sehr klein. Eine Verwendung der Thermodiffusion zur Fraktionierung ist demnach auch nur bei niedrigen Konzentrationen möglich.

Das Verhalten von $\frac{D'}{D}$ ist den der Sedimentationskoeffizienten von Hochpolymeren sehr ähnlich, die für höhere Konzentrationen ($8—10 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3}) ebenfalls fast unabhängig vom Molekulargewicht werden. Auch in der Ultrazentrifuge wird mit zunehmender Konzentration das Auflösungsvermögen schlechter.

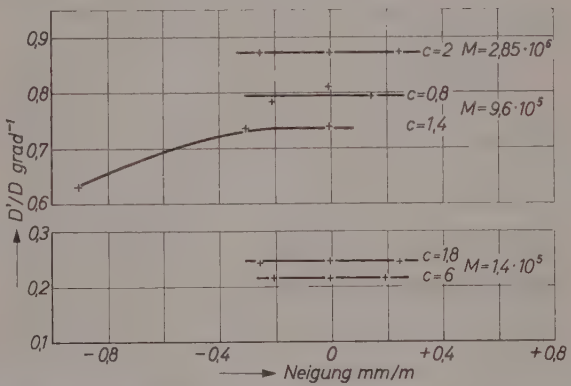


Abb. 7. Einfluß der Neigung der Zelle um die optische Achse auf die Meßwerte der Ludwig-Soret-Koeffizienten

In der Abb. 9 sind die Meßwerte von Emery und Drickamer[9], den einzigen Autoren, die bisher die konvektionsfreie Thermodiffusion von Hochpolymeren untersuchten, für zwei Polystyrolfraktionen als Funktion der Konzentration wiedergegeben. Die ausgezogenen Linien stellen unsere Ludwig-Soret-Koeffizienten der Abb. 8 für die Molekulargewichte $M = 44000$ und $M = 540000$ als Funktion der Konzentration dar. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Ludwig-Soret-Koeffizienten bei Emery und Drickamer stärker ausgeprägt ist als bei uns und ihre Koeffizienten bei gleichem Molekulargewicht höher liegen. Die Messungen von Emery, Drickamer sind bei einer Temperaturdifferenz von 12 °C durchgeführt an Polystyrolen, die bezüglich Molekulargewicht und molekularer Uneinheitlichkeit nicht sehr genau definiert sind. Der

[9] A. H. Emery and H. G. Drickamer, J. chem. Physics **23** (1955) 2252.

Zelleninhalt wurde nach Einstellung des LUDWIG-SORET-Gleichgewichtes bei einer Zellenhöhe von 8 mm durch Absaugen in 6 Schichten zerlegt und in jeder einzelnen Schicht gravimetrisch die Konzentration ermittelt.

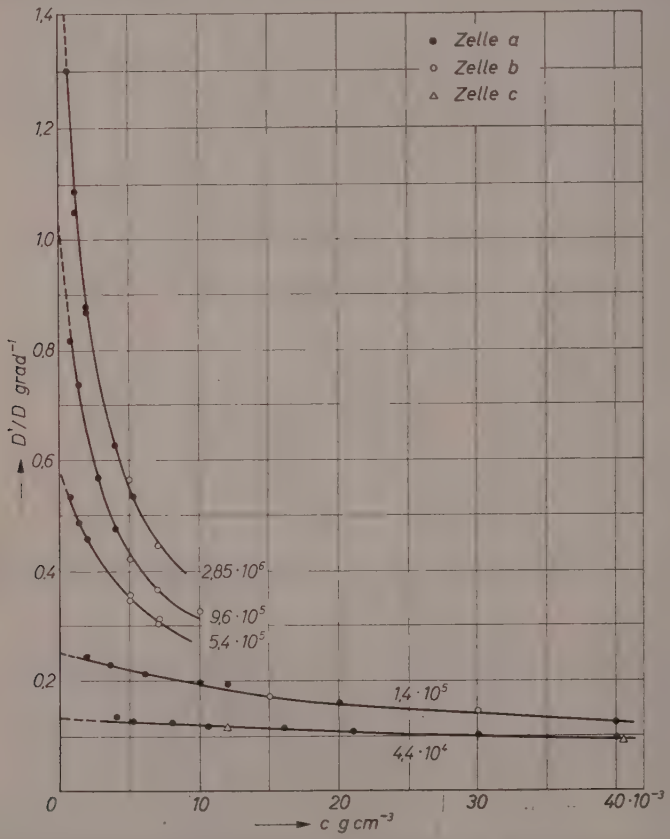


Abb. 8. LUDWIG-SORET-Koeffizienten als Funktion der Konzentration für Polystyrole verschiedener Molekulargewichte in Toluol

Der sehr hohe Temperaturunterschied bewirkt bei den hohen LUDWIG-SORET-Koeffizienten, daß im Gleichgewicht die Konzentrationsverteilung in Form einer sehr steilen Exponentialfunktion vorliegt. Es ist möglich, daß hierdurch eine Fraktionierung auftritt und die hohen Molekulargewichte bei der Mittelung stärker ins Gewicht fallen.

Ferner ist nicht ausgeschlossen, daß bei einer so hohen Temperaturdifferenz der lineare Ansatz der phänomenologischen Gleichung nicht mehr gilt, wonach der Teilchenstrom der treibenden Kraft und somit der Temperaturdifferenz ΔT proportional ist.

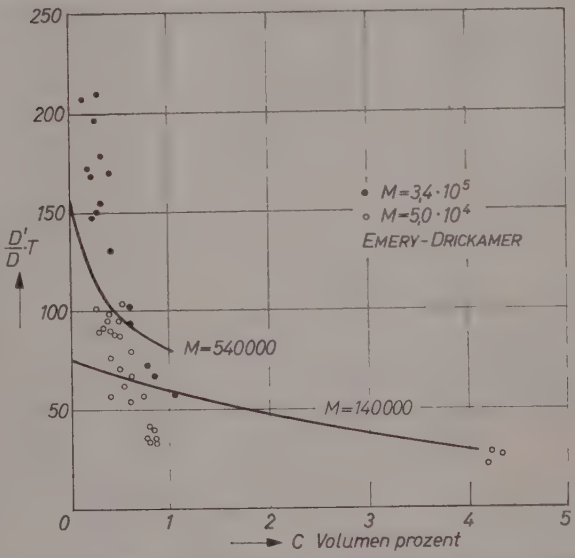


Abb. 9. LUDWIG-SORET-Koeffizienten von EMERY und DRICKAMER[9] (eingezeichnete Punkte) im Vergleich zu unseren Messungen (nach Abb. 8 eingezeichnete Kurven)

Als Mittelwert ergibt sich nach Gl. (4) bei der Summierung über alle Molekulargewichte i für den LUDWIG-SORET-Koeffizienten das Gewichtsmittel

$$\frac{D'}{D} = \frac{\sum_i c_i \frac{D'}{D_i}}{\sum_i c_i}.$$

VII. Thermische Diffusionskoeffizienten

Bisher wurden thermische Diffusionskoeffizienten nur von HOFFMANN und ZIMM[10] gemessen. Wir erhalten die thermischen Diffusionskoeffizienten D' durch Multiplikation unserer beiden Meßgrößen $\frac{D'}{D}$ und D. In der Abb. 10 ist die Konzentrationsabhängigkeit von D' für unsere einheitlicheren Polystyrole verschiedenen Molekulargewichts dar-

[10] J. D. HOFFMANN and B. H. ZIMM, J. Polymer Sci. **15** (1955) 405.

gestellt. Zum Vergleich sind die direkt gemessenen Werte von HOFFMANN und ZIMM eingezeichnet. Unsere thermischen Diffusionskoeffizienten sind bei hohen Polymerkonzentrationen unabhängig vom Molekulargewicht und zeigen nur eine sehr geringe Abnahme mit steigender Konzentration. Die Kurve zeigt erst bei kleinen Konzentrationen ($c < 5 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3}) eine Auffächerung, so, daß die höheren Molekulargewichte einen höheren Thermodiffusionskoeffizienten besitzen.

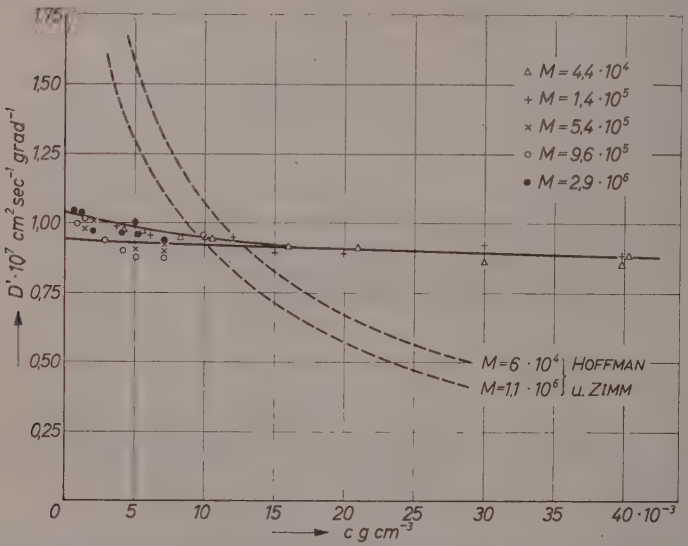


Abb. 10. Thermische Diffusionskoeffizienten von Polystyrolen in Toluol in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Messungen von HOFFMANN und ZIMM[10] sind gestrichelt eingezeichnet

Im Gegensatz hierzu zeigen die Meßwerte von HOFFMANN und ZIMM eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration, weiterhin hat das Polystyrol mit dem niedrigeren Polymerisationsgrad einen höheren thermischen Diffusionskoeffizienten. Im System Polystyrol-Butylacetat finden HOFFMANN und ZIMM zwischen $c = 0$ und $c = 10 \cdot 10^{-3}$ g cm^{-3} keine Konzentrationsabhängigkeit. Auch hier zeigt dasselbe Polystyrol mit dem niedrigeren Molekulargewicht einen höheren thermischen Diffusionskoeffizienten. Wie bei den Messungen von EMERY, DRICKAMER stört beim Vergleich unserer Meßwerte mit denen von HOFFMANN und ZIMM der sehr hohe Temperaturgradient von

70 °C cm, den die Autoren bei ihren Messungen verwenden. Die mittlere Temperatur, bei der sie die Messungen durchführen, liegt zudem etwa 30 °C höher als bei uns.

VIII. Schlußbemerkung

Die Messung der Thermodiffusion in einer konvektionsfreien Zelle, wie sie von uns angegeben wurde, stellt eine zuverlässige Methode zur Bestimmung von Ludwig-Soret-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten von Hochpolymeren in Lösung dar, wenn man gut fraktionierte Präparate verwendet. Für die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ergeben sich gegenüber der klassischen Bestimmung aus der freien Diffusion einige Vorteile. So hat man zu Beginn des Versuches lediglich die Lösung in die Meßzelle einzufüllen und braucht nicht wie bei der freien Diffusion eine scharfe Grenzschicht zwischen Lösung und Lösungsmittel herzustellen. Die Genauigkeit der Bestimmungen von D steigt mit zunehmender Größe des Ludwig-Soret-Koeffizienten und damit mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Messung des Diffusionskoeffizienten in der Thermodiffusionszelle ist daher für hohe Molekulargewichte und niedrige D-Werte, unter $D = 10^{-7}$ cm^2 sec^{-1} besonders günstig.

Allerdings sind sehr hochmolekulare Substanzen häufig nicht allzu stabil. Man hat also darauf zu achten, daß während der Einstellung des Ludwig-Soret-Gleichgewichtes bei empfindlichen Substanzen kein Abbau eintritt. Dies läßt sich durch eine genügend tiefe Meßtemperatur im allgemeinen leicht erreichen.

Diffusionskoeffizienten und Ludwig-Soret-Koeffizienten von Polymeren mit größerer Uneinheitlichkeit sind schwieriger zu bestimmen. Da während des Thermodiffusionsvorganges neben den Konzentrationsänderungen gleichzeitig eine Änderung der Verteilung der Molekulargewichte über die Zellenhöhe eintritt, lassen sich nur bei genügend kleinen Meßzeiten gewonnene Werte dem Polymeren eindeutig zuordnen.

Um hierüber nähere Aussagen liefern zu können, ist ebenso wie beim thermischen Diffusionskoeffizienten das bisher vorliegende experimentelle Material noch zu spärlich. In unserem Institut sind jedoch Untersuchungen zu diesen Problemen im Gange.

Wir danken Herrn Professor G. V. Schulz für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe und dem Fond der Chemischen Industrie für ein Stipendium (K.N.).

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 52–64 (1961)

Die EMK von Zentrifugalketten

Von

HANSJÜRGEN SCHÖNERT

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 25. Februar 1961)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse wird die EMK einer Zentrifugalkette mit beliebig vielen Komponenten für den Fall homogener Durchmischung und für das Sedimentationsgleichgewicht berechnet. Die Beschreibung des Einflusses gelöster Nichtelektrolytkomponenten auf das innere elektrische Feld gelingt durch Einführen von „reduzierten Überführungszahlen". Es besteht ein Zusammenhang zwischen der EMK einer Konzentrationskette mit Überführung und der EMK einer Zentrifugalkette. Die allgemeine Formel wird für folgende Spezialfälle diskutiert: Kette mit einem binären Elektrolyten und Kette mit einer Lösung einer Polysäure und einer niedrigmolekularen Säure.

Einleitung

Durch die Arbeiten von TOLMAN[1], GRINNEL und KOENIG[2], MACINNES, RAY und Mitarbeitern[3,4,5] ist sichergestellt worden, daß Messungen der EMK von Zentrifugalketten eine Präzisionsmethode zur Bestimmung von Überführungszahlen in Elektrolytlösungen darstellen. Die Methode hat gegenüber Messungen der „beweglichen Grenzflächen" (mouving boundary) den Vorteil, daß keine lokalen Temperaturänderungen durch Stromfluß entstehen, was vor allen Dingen für Untersuchungen an nichtwäßrigen Lösungsmitteln wertvoll ist.

Die Theorie einer solchen Kette ist von MACINNES und RAY[3], entsprechend ihrer experimentellen Anordnung, für den Fall einer

[1] R. TOLMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **46** (1910) 109.

[2] S. GRINNEL and F. KOENIG, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 682.

[3] D. A. MACINNES and B. R. RAY, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2987.

[4] B. R. RAY, D. M. BEESON and H. F. CRANDALL, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 1029.

[5] D. A. MACINNES and M. O. DAYHOFF, J. chem. Physics **20** (1952) 1034.

Jod-Jodsalz-Lösung mit einer Platinelektrode als reversibler Elektrode gegeben worden. Die Autoren beschränken ihre Ableitung auf homogene Lösungen, d.h. auf Ketten, in denen die Konzentrationen der gelösten Stoffe örtlich konstant sind. Unter dem Einfluß der Zentrifugalbeschleunigung bilden sich aber Konzentrationsgradienten aus, so daß sich die EMK der Kette zeitlich ändert. In dieser Arbeit wird die Formel für die EMK einer Zentrifugalkette für einen beliebigen Zeitpunkt abgeleitet.

Das Sedimentationspotential

Es sei eine Lösung mit dem Lösungsmittel 0, den Ionenarten $i = 1,2,\ldots n'$ und den Nichtelektrolyten $i = n' + 1,\ldots n$ betrachtet. Nichtelektrolyte werden explizit in die Rechnung einbezogen, damit die Theorie auf gemischte Lösungsmittel oder, wie bei MacInnes und Mitarbeitern[3,4,5], durch den Zusatz von I_2, auf spezielle Systeme angewendet werden kann. Für jede Teilchenart i wird eine Diffusionsstromdichte $\vec{J}_i$ definiert durch:

$$\vec{J}_i = c_i(\vec{v}_i - \vec{w}) \qquad i = 0,1,2,\ldots n. \tag{1}$$

Dabei ist c_i die molare Volumenkonzentration und $\vec{v}_i$ die Geschwindigkeit der Teilchenart i. Die Bezugsgeschwindigkeit $\vec{w}$ kann zunächst beliebig gewählt werden. Es ist jedoch zweckmäßig, bei fluiden Systemen für $\vec{w}$ die Geschwindigkeit $\vec{v}_0$ des Lösungsmittels zu wählen: dadurch wird $\vec{J}_0 = 0$, und außerdem werden dann die in bezug auf das Lösungsmittel definierten Überführungszahlen mit den tabellierten Hittorfschen Überführungszahlen identisch[6]. Bei Metallen nimmt man als $\vec{w}$ die Geschwindigkeit des Gitters, so daß nur der Strom $\vec{J}_{el}$ der Elektronen von Null verschieden ist.

[6] R. A. Robinson and R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworth Scientific Publications, London, 1960.

[7] S. R. deGroot, Thermodynamics of Irreversible Processes, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1951; I. Prigogine, Étude Thermodynamique des Phênomènes Irreversibles, Ed. Desoer, Liège, 1947, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Springfield, 1955; R. Haase, Ergebn. exakt. Naturwiss. **26** (1952) 56; J. Meixner und H. G. Reik, Handbuch der Physik III/2, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1959.

[8] G. J. Hooyman, H. Holtan, P. Mazur und S. R. deGroot, Physica **19** (1953) 1095.

Die Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse[7,8] ergeben als phänomenologische Ansätze folgendes Gleichungssystem:

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^{n} a_{ik} \vec{X}_k \qquad i = 1,2,\ldots n, \tag{2}$$

mit den ONSAGERschen Reziprozitätsbeziehungen für die phänomenologischen Koeffizienten a_{ik}:

$$a_{ik} = a_{ki} \qquad i, k = 1,2,\ldots n \tag{3}$$

und den generalisierten Kräften $\vec{X}_k$:

$$\vec{X}_k = -\operatorname{grad}\{(\mu_k)_{T,P} + z_k F \Phi\} + (M_k - \varrho V_k)\vec{g}. \tag{4}$$

Hierbei bedeutet μ_k das molare chemische Potential, z_k die elektrochemische Valenz, M_k das Molekulargewicht und V_k das partielle Molvolumen der Teilchenart k. Ferner ist T die Temperatur, P der Druck, F die FARADAY-Konstante, Φ das elektrische Potential, ϱ die Dichte und $\vec{g}$ die Zentrifugalbeschleunigung. In fluiden Systemen stellt sich das mechanische Gleichgewicht praktisch momentan ein, und es gilt daher:

$$\varrho \vec{g} = \operatorname{grad} P. \tag{5}$$

Die elektrische Stromdichte $\vec{I}_i$ der Teilchenart i ist gegeben durch:

$$\vec{I}_i = z_i F \vec{J}_i \qquad i = 1,2,\ldots n'. \tag{6}$$

Ferner ist

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^{n'} \vec{I}_i \tag{6a}$$

die gesamte elektrische Stromdichte.

Die HITTORFschen Überführungszahlen $t_i\,(i = 1,2,\ldots n')$ einer Ionenart sind durch das Verhältnis I_i/I definiert:

$$t_i \equiv \vec{I}_i/\vec{I}. \tag{7}$$

Dabei wird vorausgesetzt, daß in der betrachteten Lösung keine Konzentrationsgradienten herrschen und daß die Lösung nicht in einem Zentrifugalfeld ist, also als Nebenbedingungen zu (7):

$$(\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P} = 0 \qquad k = 1,2,\ldots n,$$
$$\vec{g} = 0. \tag{7a}$$

Die Gl. (2) bis (7a) ergeben zusammen für die Überführungszahlen:

$$t_i = \frac{z_i \sum_{k=1}^{n'} z_k a_{ik}}{\sum_{i=1}^{n'} \sum_{k=1}^{n'} z_i z_k a_{ik}} \qquad i = 1,2,\ldots n'. \tag{8}$$

Eine besondere Situation tritt dadurch ein, daß entsprechend dem Gleichungssystem (2) bei Stromdurchgang in der homogenen Lösung durch die Kopplung über die a_{ik} auch die Nichtelektrolytteilchen wandern, d.h. sie bewegen sich gegenüber dem Lösungsmittel. Bei einem Überführungsversuch werden sie sich je nach der Art der Kopplung im Anoden- oder Kathodenraum anreichern. Die Ursache dafür ist nicht die direkte Einwirkung des elektrischen Feldes, sondern die sich bewegenden, elektrisch geladenen Ionenarten nehmen unter dem Einfluß von VAN-DER-WAALSschen und ähnlichen Kräften die ungeladenen Teilchen in eine Vorzugsrichtung mit*. Demgemäß gibt es auch Überführungszahlen für die Nichtelektrolytkomponenten, die als „reduzierte Überführungszahlen" τ_i bezeichnet seien. Ihre Definitionsgleichung ist:

$$\tau_i \equiv \frac{F \vec{J}_i}{\vec{I}} \qquad i = n' + 1,\ldots n. \tag{9}$$

Die τ_i $(i = n' + 1,\ldots n)$ geben also die Anzahl der Mole der Teilchenart i, die bei einem Stromdurchgang von einem FARADAY vom Anoden- in den Kathodenraum transportiert werden. Nebenbedingungen zu (9) sind wieder die Gl. (7a). Aus der Definitionsgleichung (9) folgen im Zusammenhang mit den Gl. (2), (4), (6), (6a) und (7a)

$$\tau_i = \frac{\sum_{k=1}^{n'} z_k a_{ik}}{\sum_{i=1}^{n'} \sum_{k=1}^{n'} z_i z_k a_{ik}} \qquad i = n' + 1,\ldots n \tag{10}$$

die Beziehungen zwischen den reduzierten Überführungszahlen und den phänomenologischen Koeffizienten.

---

* Die Tatsache, daß die Nichtelektrolytkomponenten im elektrischen Feld durch die Elektrolytkomponenten mitgeschleppt werden, wurde schon experimentell von LONGSWORTH[9] und theoretisch von STOCKMAYER[10] erkannt.

[9] L. G. LONGSWORTH, J. Amer. chem. Soc. **69** (1947) 1288.

[10] W. H. STOCKMAYER, J. chem. Physics **33** (1960) 1291.

Wie man aus (6a) und (7) ersieht, sind die HITTORFschen Überführungszahlen nicht voneinander unabhängig, sondern sie sind durch die Gleichung

$$\sum_{i=1}^{n'} t_i = 1 \tag{11}$$

miteinander verknüpft. Eine entsprechende Gleichung für die reduzierten Überführungszahlen existiert nicht; sie sind vielmehr voneinander unabhängig.

Nachdem die Überführungszahlen durch die phänomenologischen Koeffizienten ausgedrückt sind, kann man das Diffusions- und Sedimentationspotential berechnen. Dazu benutzt man die Tatsache, daß im Fall der Diffusion und/oder Sedimentation die elektrische Stromdichte $\vec{I}$ gleich Null ist, also

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^{n'} z_i F \vec{J}_i = 0. \tag{12}$$

Eliminiert man in (12) die $\vec{J}_i$ durch (2), dann die $\vec{X}_k$ durch (4) und benutzt die Gl. (3), (8), (10) und (11), dann ergibt sich:

$$F \operatorname{grad} \Phi = -\left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k \right) [(\operatorname{grad} \mu_k)_{T,P} - (M_k - \varrho V_k) \vec{g}]. \tag{13}$$

Die Gleichung zeigt, daß, ebenso wie die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld die Nichtelektrolyte zum Wandern veranlaßt, die Bewegung der Nichtelektrolyte im Diffusions- und/oder Sedimentationsfeld durch Kopplung über die a_{ik} die Ionen mitschleppt und dadurch Anlaß zu Beiträgen zum inneren elektrischen Feld gibt.

Gl. (13) läßt sich noch umformen, wenn man die Molaritäten m_i der unabhängig wandernden Stoffe S als Variablen einführt*. Mit

$$\mu_{ki} \equiv \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial m_i} \right)_{T,P,mj}, \tag{14}$$

wobei der Index m_j bedeutet, daß bei der Differentiation alle Molaritäten außer m_i konstant gehalten werden, ergibt sich bei Beachtung von Gl. (5):

$$F \operatorname{grad} \Phi = -\left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k \right) \left[\sum_{i=1}^{s} \mu_{ki} \operatorname{grad} m_i - \left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k \right) \operatorname{grad} P \right]. \tag{15}$$

* Begriff der unabhängig wandernden Stoffe siehe [11].

[11] R. HAASE und H. SCHÖNERT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 1155.

Der stationäre Endzustand

Mit fortschreitender Sedimentation in einer anfänglich homogenen Lösung bilden sich Konzentrationsgradienten aus, die Anlaß zu einer der Sedimentation entgegengesetzten Diffusion geben. Der stationäre Zustand ist dann erreicht, wenn Sedimentation und Diffusion sich gerade kompensieren. Dann verschwinden alle Diffusionsstromdichten

$$\vec{J}_i = 0 \qquad i = 1,2,\dots n. \tag{16}$$

Wegen des $|a_{ik}| \neq 0$ folgt daraus:

$$\vec{X}_i = 0 \qquad k = 1,2,\dots n,$$

oder unter Beachtung von (4), (5) und (14)

$$-\sum_{i=1}^{s} \mu_{ki}\,(\operatorname{grad} m_i)_\infty - z_k F\,(\operatorname{grad} \Phi)_\infty + \left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k\right) \operatorname{grad} P = 0$$
$$k = 1,2,\dots n. \tag{17}$$

Der Index ∞ bedeutet, daß das Gleichungssystem (17) für den stationären Zustand, der nach unendlich langer Zeit erreicht wird, Gültigkeit hat. Aus (17) lassen sich $(\operatorname{grad} \Phi)_\infty$ und die $(\operatorname{grad} m_i)_\infty$ berechnen. Diese Gl. (17) läßt sich auch schon aus der klassischen Thermodynamik gewinnen[12], denn der hier betrachtete stationäre Zustand entspricht dem Sedimentationsgleichgewicht.

Für Nichtelektrolyte ist $z_k = 0$ und damit

$$-\sum_{i=1}^{s} \mu_{ki}\,(\operatorname{grad} m_i)_\infty + \left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k\right) \operatorname{grad} P = 0 \quad k = n' + 1,2,\dots n. \tag{17a}$$

Für unabhängig wandernde Elektrolyte j gelten folgende Beziehungen: Zerfällt ein Elektrolyt j in die Ionenarten kj, und bezeichnet man mit ν_{kj} die Anzahl der Ionenarten kj, die bei vollständiger Dissoziation des Elektrolyten j entstehen, dann ist[11]:

$$\begin{aligned} \sum_k \nu_{kj} z_k &= 0 \\ \sum_k \nu_{kj} M_k &= M_j \\ \sum_k \nu_{kj} \mu_k &= \mu_j \\ \sum_k \nu_{kj} V_k &= V_j. \end{aligned} \tag{18}$$

[12] R. Haase, Z. physik. Chem. Neue Folge **25** (1960) 26.

Diese Gleichungen drücken die Elektroneutralität, die Massenerhaltung und das lokale chemische Gleichgewicht, das bei der Sedimentation und Diffusion stets erhalten ist, für den Elektrolyten j aus. Die Summation k läuft über alle Ionenarten kj, die zum Elektrolyten j gehören.

Multipliziert man (17) mit ν_{kj} und summiert wie in (18) über alle k, dann folgt unter Beachtung von (18):

$$\sum_{i=1}^{s} \mu_{ji} (\text{grad}\, m_i)_\infty + \left(\frac{M_j}{\varrho} - V_j\right) \text{grad}\, P = 0 \qquad j = 1,2 \ldots S. \quad (19)$$

Man erhält also für Elektrolyte dieselben Gleichungen wie für Nichtelektrolyte; damit gelten die Gleichungen (19) für $j = 1,2,\ldots S$. Das sind S-Gleichungen für die S-Unbekannten $(\text{grad}\, m_i)_\infty$. Durch Auflösen folgt

$$(\text{grad}\, m_i)_\infty = \frac{\Gamma_i}{\Gamma} \frac{\text{grad}\, P}{\varrho} \qquad i = 1,2,\ldots S, \quad (20)$$

wobei Γ die aus den Elementen μ_{ji} gebildete Funktionaldeterminante

$$\Gamma = \begin{vmatrix} \mu_{11} \cdots \mu_{1s} \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ \mu_{s1} \cdots \mu_{ss} \end{vmatrix} \quad (21)$$

und Γ_i die aus Γ entstehende Determinante ist, in der die i-te Spalte durch $(M_i - \varrho\, V_i)$ ersetzt ist.

Die EMK einer Zentrifugalkette

Das allgemeine Phasenschema einer isothermen Zentrifugalkette ist:

Endphase (A)	Elektrode (B)	Lösung		Elektrode (B)	Endphase (A)	
φ_A	φ_B	φ	φ'	$\varphi_B{}'$	$\varphi_A{}''$	$\varphi_A{}'$
I		II	III	IV		
P		P	$P+\Delta P$	$P+\Delta P$		P
		m_j	$m_j+\Delta m_j$			

(22)

Zwei gleichartige Elektroden (B), die über zwei Endphasen (A) mit dem Meßinstrument verbunden sind, tauchen in die Lösung. Für das Ion i der Lösung seien die Phasengrenzen II und III mit den Elektroden (B) reversibel. An den Phasengrenzen I und IV werden die Elektronen der Leiter (A) und (B) reversibel ausgetauscht. In der Lösung herrscht ein Druckunterschied ΔP und Konzentrationsunterschiede Δm_j. Ferner sind in das Phasenschema die Werte des elektrischen Potentials φ an den Phasengrenzen eingezeichnet.

Die EMK $\Delta\varphi$ der Kette ist dann:

$$\Delta\varphi = \varphi_A' - \varphi_A = (\varphi_A' - \varphi_A'') + (\varphi_A'' - \varphi_B') + (\varphi_B' - \varphi') + (\varphi' - \varphi) + (\varphi - \varphi_B) + (\varphi_B - \varphi_A). \quad (23)$$

Die einzelnen Terme in (23) werden jetzt nacheinander berechnet. Die Bedingung elektrochemischen Gleichgewichts für die Elektronen an der Phasengrenze I lautet:

$$(\mu_{el})_A - F\varphi_A = (\mu_{el})_B - F\varphi_B,$$

wobei der Index *el* anzeigen soll, daß sich die indizierten Größen auf die Elektronen beziehen, während die Indizes A und B die betreffende Phase kennzeichnen. Daraus folgt:

$$F(\varphi_B - \varphi_A) = (\mu_{el})_B - (\mu_{el})_A \qquad \text{(Druck } P\text{)}. \quad (24a)$$

An der Phasengrenze IV gilt entsprechend:

$$F(\varphi_A'' - \varphi_B') = (\mu_{el})_A - (\mu_{el})_B \qquad \text{(Druck } P + \Delta P\text{)}. \quad (24b)$$

Die Summe von (24a) und (24b) wird in eine TAYLOR-Reihe nach ΔP entwickelt, alle höheren Terme als das lineare Glied vernachlässigt,

$$F(\varphi_B - \varphi_A + \varphi_A'' - \varphi_B') = [(V_{el})_A - (V)_{el}]_B \Delta P. \quad (25)$$

Dabei wurde die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n_j} = V_i \quad (26)$$

benutzt.

Für die Phasengrenze II gilt (Ion i reversibel):

$$\mu_i + z_i F\varphi = (\mu_i)_B + z_i F\varphi_B. \quad (27)$$

Da weiterhin das Gleichgewicht der Ionen i in der Phase (B) mit einer neutralen Komponente a erhalten ist, ergibt sich die Gleichung:

$$(\mu_i)_B = \mu_a - z_i(\mu_{el})_B, \quad (28)$$

wobei μ_a das chemische Potential einer neutralen Komponente der Elektrode (B) ist*. Aus (27) und (28) folgt

$$F(\varphi - \varphi_B) = -\frac{\mu_i - \mu_a}{z_i} - (\mu_{el})_B, \quad \text{Druck } P, \quad \text{Konz. } m_j, \quad (29a)$$

* Wenn die Elektrode z. B. ein Amalgam ist, dann bedeutet μ_a das chemische Potential des im Amalgam gelösten Metalls, und das reversible Ion i ist das Metallion. Die Formulierungen (27) und (28) gelten auch für Elektroden zweiter Art, wie von HAASE[13] gezeigt worden ist.

[13] R. HAASE, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 379.

und ebenso

$$F(\varphi_B' - \varphi') = \frac{\mu_i - \mu_a}{z_i} + (\mu_{el})_B, \qquad \begin{matrix}\text{Druck } P + \Delta P,\\ \text{Konz. } m_j + \Delta m_j.\end{matrix} \tag{29b}$$

Die Summe der beiden Ausdrücke wird nach ΔP und den Δm_j bis zu den linearen Gliedern in eine TAYLOR-Reihe unter Beachtung der Gl. (14) und (26) entwickelt:

$$F(\varphi - \varphi_B + \varphi_B' - \varphi') = \left[\frac{V_i - V_a}{z_i} + (V_{el})_B\right]\Delta P + \sum_{j=1}^{s} \frac{\mu_{ij}}{z_i}\Delta m_j. \tag{30}$$

Für die Potentialdifferenz im Inneren der Lösung erhält man aus (15):

$$F(\varphi' - \varphi) = -\left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k\right)\left[\sum_{j=1}^{s} \mu_{kj}\Delta m_j - \left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k\right)\Delta P\right]. \tag{31}$$

Wendet man Gl. (31) auf den Elektronenleiter Endphase (A) an, wobei

$$t_{el} = 1, \qquad \Delta m_j = 0,$$

$$z_{el} = -1$$

ist, und wo zu beachten ist, daß ΔP und $\Delta\varphi$ entgegengesetzt sind, dann berechnet sich die Potentialdifferenz $(\varphi_A' - \varphi_A'')$, die in dem Elektronenleiter durch den Druckgradienten hervorgerufen wird*, zu

$$F(\varphi_A' - \varphi_A'') = (M_{el} - \varrho V_{el})_A \frac{\Delta P}{\varrho_A}. \tag{32}$$

Durch Zusammenfassen der einzelnen Potentialdifferenzterme und Einsetzen in (23) ergibt sich für das Differential $\Delta\varphi$ der EMK** der Kette:

$$F\Delta\varphi = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_A + \frac{V_i - V_a}{z_i} + \left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k\right)\left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k\right)\right\}\Delta P$$
$$+ \sum_{j=1}^{s}\left\{\frac{\mu_{ij}}{z_i} - \left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k\right)\mu_{kj}\right\}\Delta m_j. \tag{33}$$

Zu Beginn eines Versuches mit einer Zentrifugalkette sind die Lösungen homogen und weisen noch keine Konzentrationsverschiebungen

* Bei der Berechnung wurde auch für den Leiter B mechanisches Gleichgewicht angenommen, was sicherlich nicht streng richtig ist. Wie sich aber später zeigen wird, ist der Beitrag $(\varphi_A' - \varphi_A'')$ zur Gesamt-EMK sowieso vernachlässigbar klein, so daß diese Ungenauigkeit nicht weiter ins Gewicht fällt.

** Im folgenden sprechen wir anstatt vom Differential der EMK stets von der EMK selber, was wohl kaum Anlaß zu Verwechslungen geben dürfte.

auf. Dann sind alle $\Delta m_j = 0$; die zu diesem Zeitpunkt $t = 0$ gehörige EMK sei mit $\Delta\varphi_0$ bezeichnet. Sie ist

$$F\,\Delta\varphi_0 = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_A + \frac{V_t - V_a}{z_t} + \left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k\right)\left(\frac{M_k}{\varrho} - V_k\right)\right\} \Delta P. \quad (34)$$

Die EMK im stationären Endzustand $\Delta\varphi_\infty$ erhält man aus (33), indem man für die Δm_j die Ausdrücke (20) einsetzt. Entgegen der manchmal geäußerten Ansicht[6], die EMK im stationären Endzustand habe den Wert Null, gibt (33) zusammen mit (20) den richtigen, im allgemeinen von Null verschiedenen Wert für $\Delta\varphi_\infty$ wieder. Spezialfälle werden später diskutiert.

Zusammenhang mit einer Konzentrationskette mit Überführung

Für die Differenz der EMK der Kette (22) zur Zeit Null, d.h. für $\Delta m_j = 0$, und zu einer beliebigen späteren Zeit, folgt aus (33) und (34):

$$F\,(\Delta\varphi_t - \Delta\varphi_0) = \sum_{j=1}^{s} \left\{\frac{\mu_{ij}}{z_t} - \left(\sum_{k=1}^{n'} \frac{t_k}{z_k} + \sum_{k=n'+1}^{n} \tau_k\right)\mu_{kj}\right\} \Delta m_j. \quad (35)$$

Hierbei wurde die EMK zur beliebigen Zeit t mit $\Delta\varphi_t$ bezeichnet. Baut man mit denselben Elektroden und derselben Lösung wie in der Zentrifugalkette (22) eine Konzentrationskette mit Überführung, dann erhält man deren EMK $\Delta\varphi_k$ offensichtlich, wenn man in (33) ΔP gleich Null setzt; denn das Phasenschema (22) geht für $\Delta P = 0$ in die verlangte Konzentrationskette mit Überführung über. Es ist also

$$F\,(\Delta\varphi_t - \Delta\varphi_0) = F\Delta\varphi_k. \quad (36)$$

Dies ist der gesuchte Zusammenhang. Allerdings unterscheidet sich die rechte Seite von (35), (36) von der üblichen Formulierung durch die Berücksichtigung des Einflusses der Nichtelektrolyte.

Lösung mit einem binären Elektrolyten

Wir betrachten jetzt die Lösung eines binären Elektrolyten, in dem als gelöste Teilchenarten Kationen + und Anionen — vorhanden sind, d.h. der Elektrolyt ist vollständig dissoziiert und die Summationen k laufen über $k = +, -$. Die Summation j läuft nur über $j = 1$, da nur

eine unabhängige Konzentration vorhanden ist. Als solche wählen wir die Molarität m_1 des Elektrolyten. Dann reduziert sich (33) auf

$$F\,\Delta\varphi = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_A + \frac{V_i - V_a}{z_i} + \frac{t_+}{z_+}\left(\frac{M_+}{\varrho} - V_+\right) + \frac{t_-}{z_-}\left(\frac{M_-}{\varrho} - V_-\right)\right\}\Delta P + \left\{\frac{\mu_{i1}}{z_i} - \frac{t_+}{z_+}\mu_{+1} - \frac{t_-}{z_-}\mu_{-1}\right\}\Delta m_1. \tag{37}$$

Mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} t_+ \quad + t_- \quad &= 1, \\ \nu_+ z_+ \; + \nu_- z_- \; &= 0, \\ \nu_+ M_+ + \nu_- M_- &= M_1, \\ \nu_+ V_+ \; + \nu_- V_- \; &= V_1, \\ \nu_+ \mu_+ \; + \nu_- \mu_- \; &= \mu_1, \end{aligned} \tag{38}$$

wobei der Index 1 andeutet, daß die betreffende Größe sich auf den Elektrolyten bezieht, kann man (37) umformen in

$$F\,\Delta\varphi = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_A - \frac{V_a}{z_i} + \frac{M_i}{z_i\varrho} - \frac{(1-t_i)}{\nu_i z_i}\left(\frac{M_1}{\varrho} - V_1\right)\right\}\Delta P + \frac{(1-t_i)}{\nu_i z_i}\,\mu_{11}\,\Delta m_1. \tag{39}$$

Der Index i bezeichnet das an der Elektrode (B) reversible Ion. Nach Gl. (36) ist ferner

$$F\,(\Delta\varphi_t - \Delta\varphi_0) = F\,\Delta\varphi_k = \frac{(1-t_i)}{\nu_i z_i}\,\mu_{11}\,\Delta m_1, \tag{40}$$

und dies ist die bekannte Gleichung für die Konzentrationskette mit Überführung eines binären Elektrolyten.

Für die Konzentrationsverschiebung im stationären Endzustand ergibt (20):

$$(\Delta m_1)_\infty = \left(\frac{M_1}{\varrho} - V_1\right)\frac{\Delta P}{\mu_{11}}, \tag{41}$$

und damit liefert (40) als Differenz der EMK der Kette zur Zeit Null und zur Zeit Unendlich

$$F\,(\Delta\varphi_\infty - \Delta\varphi_0) = \frac{(1-t_i)}{\nu_i z_i}\left(\frac{M_1}{\varrho} - V_1\right)\Delta P. \tag{42}$$

Man könnte also an Hand dieser Gleichung Überführungszahlen bestimmen, ohne die V_a der Elektrode und ohne Aktivitätskoeffizienten kennen zu müssen.

Kette mit einer Polysäure

Als Spezialfall von (34) wird eine Kette behandelt, die dem Phasenschema

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} & Pt & Ag/AgCl & \begin{array}{c}\text{Lösung}\\ M_{\nu_{1+}}P,\,(m_1)\\ M_{\nu_{2+}}Cl_{\nu_{2-}},\,(m_2)\end{array} & AgCl/Ag & Pt \\ P & P & P+\Delta P & P+\Delta P & P+\Delta P & P \end{array} \qquad (43)$$

entspricht. Dem Salz einer Polysäure $M_{\nu_{1+}}P$ oder der Polysäure $H_{\nu_{1+}}P$ (Index 1) sei ein niedrigmolekulares Chlorid $M_{\nu_{2+}}Cl_{\nu_{2-}}$ bzw. $H_{\nu_{2+}}Cl_{\nu_{2-}}$ (Index 2) beigegeben. Die $Ag/AgCl$-Elektroden sind reversibel für das Chloridion. ν_{1-}, die Anzahl der bei der vollständigen Dissoziation des Polysalzes oder der Polysäure entstehenden Anionen, ist 1. Wie ersichtlich, werden Kationen mit dem Index $+$, Anionen mit dem Index $-$ gekennzeichnet. Die bei vollständiger Dissoziation vorhandenen Teilchenarten sind: M^+, Cl^- und $P^{z_{1-}}$, oder H^+, Cl^- und $P^{z_{1-}}$. Daher lautet Gl. (34) in diesem Fall:

$$F\Delta\varphi_0 = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_{Pt} + \frac{V_{2-}-V_a}{z_{2-}} + \frac{t_{1+}}{z_{1+}}\left(\frac{M_{1+}}{\varrho} - V_{1+}\right) + \frac{t_{1-}}{z_{1-}}\left(\frac{M_{1-}}{\varrho} - V_{1-}\right) + \frac{t_{2-}}{z_{2-}}\left(\frac{M_{2-}}{\varrho} - V_{2-}\right)\right\}\Delta P. \qquad (44)$$

Mit den Beziehungen

$$t_{1+} + t_{1-} + t_{2-} = 1,$$

$$\begin{array}{llll} \nu_{1+}z_{1+} + \nu_{1-}z_{1-} = 0, & & \nu_{2+}z_{2+} + \nu_{2-}z_{2-} = 0, \\ \nu_{1+}M_{1+} + \nu_{1-}M_{1-} = M_1, & & \nu_{2+}M_{2+} + \nu_{2-}M_{2-} = M_2, \\ \nu_{1+}V_{1+} + \nu_{1-}V_{1-} = V_1, & & \nu_{2+}V_{2+} + \nu_{2-}V_{2-} = V_2 \end{array}$$

und

$$M_{1+} = M_{2+},$$

$$V_{1+} = V_{2+},$$

$$z_{1+} = z_{2+}$$

folgt:

$$F\Delta\varphi_0 = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_{Pt} - \frac{V_a}{z_{2-}} + \frac{M_{1-}}{z_{1-}\varrho} + \frac{1}{\nu_{2-}z_{2-}}\left(V_2 - \frac{\nu_{2+}}{\nu_{1+}}V_1\right) - \frac{t_{1+}}{\nu_{1-}z_{1-}}\left(\frac{M_1}{\varrho} - V_1\right) - \frac{t_{2-}}{\nu_{2-}z_{2-}}\left[\left(V_2 - \frac{\nu_{2+}}{\nu_{1+}}V_1\right) - \left(M_2 - \frac{\nu_{2+}}{\nu_{1+}}M_1\right)\frac{1}{\varrho}\right]\right\}\Delta P. \qquad (45)$$

Für den Grenzübergang $m_2 \to 0$ ist $t_{2-} = 0$, d.h. es ist

$$\lim_{m_2 \to 0} F \Delta\varphi_0 = \left\{\left(\frac{M_{el}}{\varrho}\right)_{Pt} - \frac{V_a}{z_{2-}} + \frac{M_{1-}}{z_{1-}\varrho} + \frac{1}{\nu_{2-} z_{2-}}\left(V_2 - \frac{\nu_{2+}}{\nu_{1+}} V_1\right) - \frac{t_{1+}}{\nu_{1-} z_{1-}}\left(\frac{M_1}{\varrho} - V_1\right)\right\} \Delta P. \qquad (46)$$

Damit wäre eine Möglichkeit gegeben, Überführungszahlen von Polysäuren und deren Salzen zu messen. Die Messungen wären folgendermaßen durchzuführen. Zu einer Lösung der Polysäure wird in verschiedenen Konzentrationen die niedrigmolekulare Säure — in diesem Beispiel *HCl* — zugegeben. Von diesen Lösungen werden Dichtemessungen — zur Bestimmung von V_1 und V_2 — und in der Zentrifugalkette EMK-Messungen zur Zeit Null gemacht. Die EMK-Messungen werden auf $m_2 = 0$ extrapoliert, und dann nach Gl. (46) t_{1+} bestimmt.

Ebenso könnte man die Salze der Polysäure vermessen, wenn man zu der Lösung das entsprechende niedrigmolekulare Salz zugibt.

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für wertvolle Ratschläge und Unterstützung.

Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung der Arbeit ist dem Autor eine Veröffentlichung von D. G. MILLER[14] bekannt geworden, die in ähnlicher Weise das gleiche Thema behandelt. Der Unterschied besteht in der verschiedenen Formulierung der Elektrodenpotentiale. Zusätzlich ist in der vorliegenden Arbeit die Anwendung auf Polyelektrolytlösungen vorgenommen worden.

[14] D. G. MILLER, Amer. J. Physics 24 (1956) 595.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 65—75 (1961)

The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents

VII. Perchloric Acid in the Water-Ethanol System*

By

NEAL GOLDENBERG** and EDWARD S. AMIS

Contribution from the Chemistry Department of the University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas

With 8 figures

(Received April 6, 1961)

Summary

The conductance of perchloric acid was measured at 25.00°, 35.00°, and 45.00°C. in pure water and in 20.0, 40.0, 60.0, 80.0, and 98.4 weight per cent ethanol in water. The dependence of the equivalent conductance on temperature, solvent composition, and the dielectric constant and viscosity of the solvent are discussed. It is proposed that the dependence of the equivalent conductance of percloric acid upon the solvent composition can be explained by a combination of proton jumping and migration of the solvated hydronium ion as a unit.

Introduction

Several studies of the equivalent conductance of electrolytes in mixed solvents have been made in these laboratories[1–5]. For the salt

* The authors wish to thank the Atomic Energy Commission for Contract No. AT-(40-1)-2069 and the American Oil Company, Texas City, Texas, for the financial support which made this research possible.

** Presently employed by Mound Laboratory, Monsanto Research Corporation, Miamisburg, Ohio.

[1] NORMAN G. FOSTER and EDWARD S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 365.

[2] NORMAN G. FOSTER and EDWARD S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 360.

[3] RAYBURN WHORTON and EDWARD S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **8** (1956) 10.

[4] RAYBURN WHORTON and EDWARD S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **17** (1958) 300.

[5] NEAL GOLDENBERG and EDWARD S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 3.

and solvents investigated, very complex dependences of the equivalent conductances of the salts upon the compositions of the solvents were found. It was felt that it would be of interest to study the equivalent conductance of an acid under such conditions. Perchloric acid was chosen since the perchlorate ion being symmetric and of low surface charge density would presumably be only slightly solvated and, therefore, it was hoped that the solvent effect would be exerted mainly on the hydronium ion.

Experimental

Weighings, temperature control, and measurements of the conductivities of solutions and of the viscosities, densities and compositions of solvents were made in the manner and to the same degree of

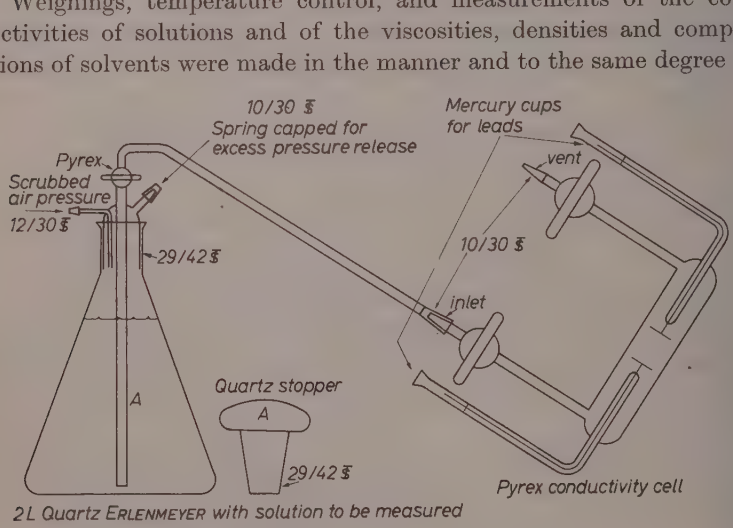


Fig. 1. Transfer system for solution — quartz bottle to cell

accuracy as described by FOSTER and AMIS[1,2] and by WHORTON and AMIS[3,4] except that in the alcohol-containing solvents unplatinized electrodes were used in the conductivity cells. This was necessary since, with alcohol solutions, the resistance of the pyrex cells with platinized platinum electrodes was found to slowly increase with time perhaps due to a slow catalytic decomposition of the perchloric acid in alcohol-containing solvents at the platinum black surfaces.

The system for transferring the solution from the quartz flask in which it was prepared to the pyrex cell in which conductivity was measured is shown in Fig. 1. The figure is self-explanatory.

The dielectric constants of the solvents were taken from ÅKERLOF[6].

The perchloric acid used was reagent grade. It was standardized by weight titration with sodium hydroxide solution which had in turn been standardized using United States Bureau of Standards potassium acid phthalate.

The conductivity water used had a specific conductance of $3 \cdot 10^{-7}$ to $5 \cdot 10^{-7}$ mhos which compared well with values used by FOSTER and AMIS[1,2]. Ethanol was purified by the method described by SMITH[7] and had a specific conductance of $4.7 \cdot 10^{-8}$ mhos which was the same as that used by GOLDENBERG and AMIS[5]. The refractive index was 1.35928 at 25 °C. SMITH and BONNER[8] reported 1.35929 at 25 °C. The viscosity of the ethanol was 0.0107 poise which agreed exactly with the value reported by DOLIAN and BRISCOE[9]. The density of the alcohol was 0.7848 g/ml. ONSAGER[10] reported 0.78506 g/ml.

Data and Discussion

The data for the equivalent conductance of perchloric acid in each of the solvents at each temperature are recorded in Table 1. Plots of the equivalent conductance versus the square root of the acid concentration gave straight lines at all temperatures and at all solvent composition. Plots for the data are presented in Fig. 2, 3 and 4. The plots show the precision of the data as well as illustrate the obedience of the data to the KOHLRAUSCH empirical law. From such plots, Λ_0-values were obtained by extrapolation for each solvent at each temperature.

In Fig. 5, Λ_0-values at each temperature are plotted versus the reciprocal of the dielectric constants of the solvents. At all temperatures, the equivalent conductance first drops rapidly with decreasing dielectric constant of the solvent, and then diminishes at a gradually reduced rate as the dielectric constant of the solvent continues to decrease. The shapes of these curves are in contrast to the shapes of similar curves for other strong electrolytes in mixed solvents containing large proportions of water[1–3], which curves in general show minima.

The relationship between equivalent conductance at infinite dilution and viscosity is illustrated in Fig. 6. As previously reported for other

[6] G. C. ÅKERLOF, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125.
[7] E. L. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1927**, 1288.
[8] T. F. SMITH and R. F. BONNER, Analytic. Chem. **24** (1925) 517.
[9] F. F. DOLIAN and H. L. BRISCOE, J. physic. Chem. **41** (1937) 1129.
[10] L. ONSAGER, Physik. Z. **27** (1926) 388; **28** (1928) 277.

Table 1. *The Equivalent Conductance of Perchloric Acid in Water*

Solution	Temp. 25°C. ± 0.01°C		Temp. 35°C. ± 0.01°C.		Temp. 45°C. ± 0.01°C.	
	C×10⁴	Λ obs.	C×10⁴	Λ obs.	C×10⁴	Λ obs.
a	31.594	409.35	31.498	468.02	31.377	526.26
b	19.401	411.32	19.342	470.12	19.268	528.29
c	15.401	411.91	15.354	471.10	15.295	529.18
d	11.983	412.37	11.947	471.65	11.901	529.87
e	8.584	413.21	8.558	472.84	8.525	531.11
f	4.129	414.27	4.116	474.28	4.100	532.84
	The Equivalent Conductance of Perchloric Acid in 22.8 Weight Per Cent EtOH-77.2 Weight Per Cent Water					
a	32.844	219.69	32.657	270.40	32.456	322.21
b	23.791	220.40	23.655	271.30	23.510	323.39
c	14.537	221.27	14.454	272.42	14.365	324.80
d	10.926	221.55	10.864	272.82	10.797	325.33
e	8.078	221.91	8.032	273.31	7.982	325.99
	The Equivalent Conductance of Perchloric Acid in 40.0 Weight Per Cent EtOH-60.0 Weight Per Cent Water					
a	26.223	144.24	26.020	183.91	25.807	226.14
b	19.057	144.83	18.909	184.71	18.754	227.22
c	11.526	145.49	11.436	185.62	11.343	228.42
d	8.999	145.71	8.929	185.93	8.856	228.82
e	6.039	146.03	5.992	186.35	5.943	229.44
f	4.074	146.19	—	—	—	—
	The Equivalent Conductance of Perchloric Acid in 60.0 Weight Per Cent EtOH-40.0 Weight Per Cent Water					
a	30.844	96.35	30.560	123.40	30.271	153.17
b	18.877	97.28	18.704	124.65	18.527	154.84
c	11.882	98.01	11.773	125.61	11.662	156.14
d	10.188	98.16	10.094	125.87	9.998	156.44
e	5.827	98.73	5.773	126.67	5.718	157.44
f	4.173	98.99	4.134	126.97	4.095	158.01
	The Equivalent Conductance of Perchloric Acid in 80.0 Weight Per Cent EtOH-20.0 Weight Per Cent Water					
a	26.282	62.05	25.956	78.17	25.748	95.87
b	19.090	63.52	18.853	80.10	18.701	98.59
c	10.941	65.45	10.805	82.67	10.718	101.85
d	9.683	65.80	9.563	83.13	9.486	102.53
e	6.054	66.83	5.978	84.59	5.930	104.29

Table 1 (Continued)

Solution	Temp. 25°C. ± 0.01°C.		Temp. 35°C. ± 0.01°C.		Temp. 45°C. ± 0.01°C.	
	$C \times 10^4$	Λ obs.	$C \times 10^4$	Λ obs.	$C \times 10^4$	Λ obs.
The Equivalent Conductance of Perchloric Acid in 98.4 Weight Per Cent EtOH-1.6 Weight Per Cent Water						
a	24.783	49.03	24.466	59.66	24.196	71.68
b	19.592	49.95	19.341	60.83	19.128	73.08
c	12.936	51.38	12.770	62.61	12.629	75.36
d	9.597	52.07	9.474	63.58	9.370	76.64
e	5.962	53.39	5.885	65.22	5.820	78.73
f	4.198	54.16	4.144	66.21	4.098	79.94

electrolytes[1,2,5] a "finger-type" curve is found. In the present instance, the branches of the curves composing the fingers diverge more rapidly from the tip of the fingers than in former cases. The upper portions of the curves show a decrease in equivalent conductance with increasing

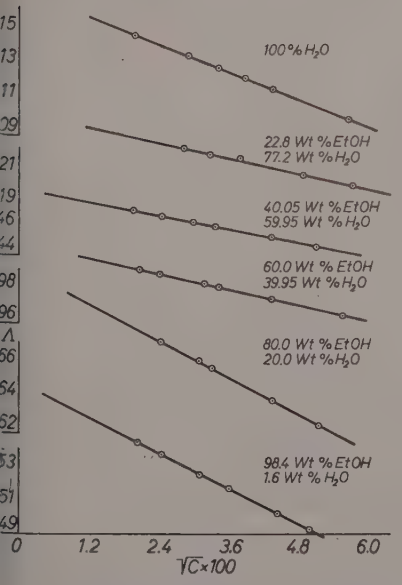


Fig. 2. The equivalent conductance of perchloric acid in the *EtOH—H_2O* system

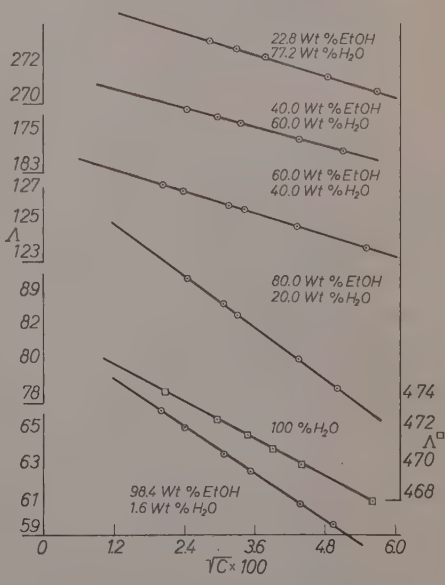


Fig. 3. The equivalent conductance of perchloric acid at 35°C in the *EtOH—H_2O* system

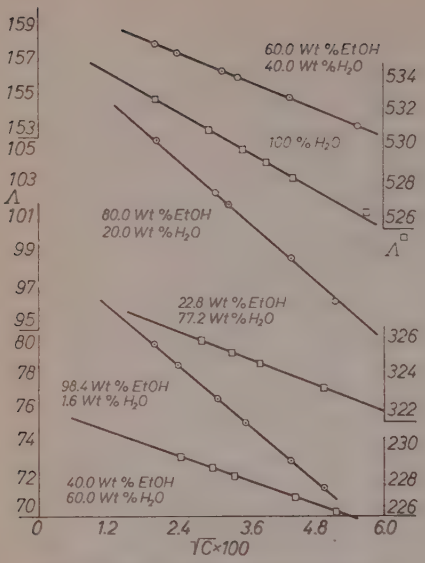


Fig. 4. The equivalent conductance of perchloric acid at 45°C in the *EtOH—H₂O* system

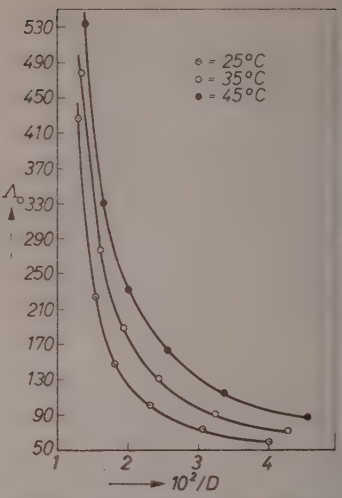


Fig. 5. Dependence of Λ_0 on dielectric constant in the *EtOH—H₂O* system

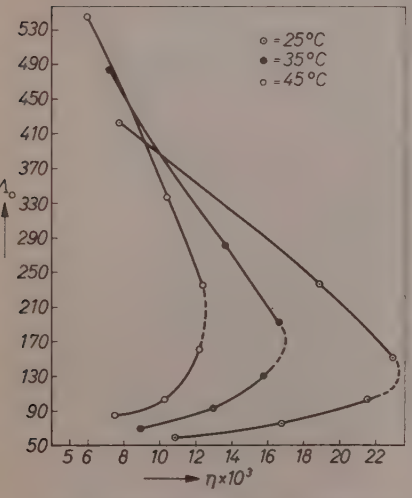


Fig. 6. Dependence of Λ_0 on viscosity in the *EtOH—H₂O* system

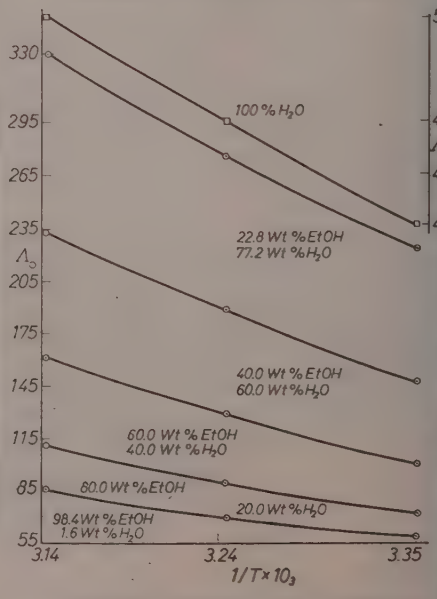


Fig. 7. Dependence of Λ_0 on temperature in the water-ethanol system

viscosity of the medium, which is the direction of change expected. The lower portions of the curves show a decrease in equivalent conductance with decreasing viscosity of the medium. The transition points between the two portions of the curves appear to occur at viscosities of approximately 24, 18, and 13 millipoise at 25°, 35°, and 45°, respectively. These viscosities correspond to the values near the maxima of the curves representing changes of viscosities with solvent at the three respective temperatures. As the temperature increases, the fingers grow broader and the points blunter corresponding to the shapes of the viscosity-composition curves as the temperature is raised.

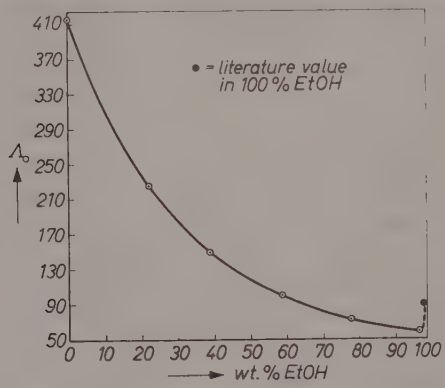


Fig. 8. Dependence of Λ_0 on solvent composition in the *EtOH—H_2O* system at 25°C

Fig. 7 shows the dependence of equivalent conductance at infinite dilution on temperature. As has been noted before[1,2] in the dependence on temperature, the curves are not quite straight lines and there is a definite trend to greater change in slope in going from the more alcoholic to the more aqueous solutions. The slope increases more rapidly with increase in temperature in solutions which are richer in water. The variations may indicate the existence of more than one mechanism for the conduction of ions in solution.

The values for the ionic conductances of the perchlorate and hydrogen ions at 25° in ethanol are available[11]. Using this data for the calculation of the equivalent conductance of perchloric acid in pure ethanol and other data from this investigation, Fig. 8 for the

[11] G. Kortüm and J. O'M. Bokris, "Electrochemistry," Elsevier, Amsterdam 1951, p. 716.

dependence of Λ_0 on solvent composition in the water-ethanol system at 25° is obtained. In this investigation, values of Λ_0 only up to 98.4 weight per cent ethanol-in-water were obtained since the stock solution of perchloric acid was an aqueous one.

The most striking feature of Fig. 8 is the immediate, sharp drop of the conductivity of solution upon the addition of only 1.6 weight per cent water to the ethanol. A similar drop has been found by SHEDLOVSKY [12] in his investigation of hydrochloric acid in the water-methanol system. After the initial addition of water to the solution, the curve becomes smooth, and after the addition of approximately 40 weight per cent water, the equivalent conductance surpasses that of the solution containing pure ethanol as a solvent. The addition of a trace of water to the solution of perchloric acid in ethanol causes the dielectric constant to increase somewhat. This, if anything, should increase the number of free ions in the solution and, hence, enhance the equivalent conductance. Therefore, there is no simple explanation of the decrease in Λ_0 from the standpoint of electrostatics. Upon the addition of the small amount of water, the viscosity does increase by a little less than 2 per cent. The decrease in Λ_0 is almost 40 per cent. This magnitude of decrease in Λ_0 cannot be explained by the small increase in viscosity.

In polar liquids the forces among molecules depend largely on the mutual orientation of the molecules caused by dipole and induced dipole effects. At room temperature, the value of kT is about 0.025 electron volts, whereas the mutual electrostatic potential energy of two water molecules in about 0.15 electron volts [13]. As a result, in water at room temperature each molecular dipole exercises some control on the orientation of adjacent molecules and is in turn controlled by its neighbors. Molecules having dipoles which are readily available easily form associated pairs which in turn may associate further to form chains or groups. The molecules of alcohols, for example, are shown by X-ray measurements to form long chains [14].

In water the hydronium ion is calculated to be a flat symmetrical pyramid with valence angles of 105° to 110°, the positive charge being

---

[12] T. SHEDLOVSKY, "Conductance and Measurements in Methanol-Water Mixtures," The Structure of Electrolyte Solutions, ed. W. J. Hamer, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1959.

[13] R. W. GURNEY, "Ionic Processes in Solution," McGraw Hill Book Co., New York, 1953.

[14] G. KORTÜM and J. O'M. BOKRIS, op. cit., p. 127.

homogenously distributed over the three protons[15,16,17]. WICKE, EIGEN and ACKERMANN[18] have proposed a probable model for the hydration of the H_3O^+ ion. H_3O^+ is in the center of a complex strongly connected to three water molecules by means of hydrogen bonds forming pyramidal $H_9O_4^+$ complex, the three waters forming a primary hydration shell of the hydronium ion. In addition to the primary hydration sphere, some secondary hydration occurs which may dissociate below 100 °C., whereas the $H_9O_4^+$ complex is almost unaffected in this range. H. D. BECKEY[19] has confirmed the existence of the stable $H_9O_4^+$ complex.

Upon impression of a field, the random motions of the $H_9O_4^+$ complex and its associated negative ion will be converted to drifts in the direction of the negative pole of the field and the positive pole of the field, respectively.

The abnormally high conductivity of the hydrogen ion in water and water-rich solvents can be explained by assuming that not only does the entire positive ion move under the potential of the field, but, more important, conduction of the proton occurs through a series of proton jumps similar to the manner described by GROTTHUS. The proton jump is followed by a fluctuation of electronic charge within the $H_9O_4^+$ complex, which may be assumed to be instantaneous compared to the jump rate, and by a reorientation of the water dipoles[20]. EIGEN and his associates have investigated the problem of proton conduction and come to the conclusion that although the proton oscillates continuously and very quickly within the $H_9O_4^+$ complex, the motion along longer stretches is determined by the rate of formation of successive hydrogen bonds at the periphery of the $H_9O_4^+$ complex.

In pure water then the proton jumps and the migration of the entire $H_9O_4^+$ complex results in a high conductivity of the proton and thus of

---

[15] F. HUND, Z. Physik **31** (1925) 81; **32** (1925) 1.

[16] F. O. RICE and E. TELLER, "The Structure of Matter," John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 94, 113.

[17] Y. K. SHRYKIN and M. E. DYATKINA, "Structure of Molecules and the Chemical Bond," Interscience Publishers, New York, 1950, p. 11.

[18] E. WICKE, M. EIGEN und T. ACKERMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 340.

[19] H. D. BECKEY, "Report on the 10th International Congress on Electromicroscopy, 1958," Springer-Verlag, Berlin.

[20] M. EIGEN, Personal Communication, Welch Conference on Molecular Structure, Houston, Texas, 1959.

Table 2. *Summary of Derived Data for the Equivalent Conductance of Perchloric Acid in the Water-Ethanol System*

Weight of Ethanol	Dielectric Constant D	Viscosity Millipoise $\eta \times 10^3$	Λ_0	$\Lambda_0\eta$	Observed slope / Theoretical slope
		25.00°C			
0	78.5	8.949	416.8	3.73	0.803
22.8	65.2	19.24	224.0	4.31	0.762
40.0	54.8	23.39	147.7	3.45	0.770
60.0	43.2	21.84	100.5	2.18	0.827
79.5	32.8	16.97	71.55	1.70	1.39
98.4	24.9	10.92	57.77	1.09	1.10
		35.00°C			
0	74.8	7.208	477.7	3.44	0.924
22.8	62.0	13.82	276.2	3.82	0.792
40.0	52.0	16.68	188.6	3.14	0.784
60.0	41.0	16.02	129.2	2.07	0.871
79.5	30.8	13.09	90.45	1.18	1.65
98.4	23.4	9.06	70.54	6.39	1.10
		45.00°C.			
0	71.4	5.970	536.6	3.20	0.866
22.8	59.5	10.50	329.6	3.46	0.808
40.0	49.5	12.49	232.2	2.90	0.766
60.0	38.7	12.28	160.9	1.98	0.892
79.5	29.1	10.42	111.3	1.16	1.60
98.4	22.0	7.56	85.58	6.47	1.15

the perchloric acid. As alcohol is added, the structure of the water is progressively broken down, and the decrease in equivalent conductance of the acid is rapid at first. The rate controlling step, the formation of hydrogen bonds between the $H_9O_4^+$ complex and water molecules, becomes more difficult. The increased viscosity of the solvent and the accompanying slower migration of the $H_9O_4^+$ complex as a whole contributes to some extent to this decrease. Due to the smaller number of water molecules available for formation of successive hydrogen bonds at the periphery of the $H_9O_4^+$ complex thus perpetuating it, at higher alcohol concentrations the proton jump mechanism is almost completely eliminated; and, therefore, the further decrease in equivalent conductance is not so marked. This slow rate of decrease may be contributed to by the increase of solvation of the hydronium ion by larger-

volume molecules of ethanol and hence an increase in resistance to their motion due to the viscosity of the solvent. This effect might be more pronounced except that the viscosity of the alcohol-rich solvents decrease with added alcohol. Finally when the last traces of water is removed the hydronium ion disappears and the proton executes a jump mechanism along the alcohol-hydrogen-bonded chains. This could cause the sudden 40 per cent increase in equivalent conductance of perchloric acid in pure ethanol as compared to its equivalent conductance in 1.6 weight per cent water in ethanol.

Table 2 summarizes the derived results for the system. WALDEN's rule fails badly. The ratio of the observed slopes of the Λ versus $\sqrt{C}$ curves to those theoretically calculated using the Onsager equation is also shown. The deviations from unity are considerable as has been the case in all of the mixed solvent work[1–4]. No noticeable trend is observed.

The theoretical slopes for the Λ versus $\sqrt{C}$ curves were calculated using ONSAGER's equation

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\Theta \Lambda_0 + \sigma)\sqrt{C}, \tag{1}$$

in which for uni-univalent electrolytes

$$\Theta = \frac{8.204 \cdot 10^5}{(DT)^{3/2}} \tag{2}$$

and

$$\sigma = \frac{82.501}{(DT)^{1/2}\eta}. \tag{3}$$

The meanings of the various symbols are clear from the discussion in the paper.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 76–89 (1961)

Zur erzwungenen Kondensation des Arseniks

Von

K. A. Becker, G. Graf und I. N. Stranski

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 25. November 1960)

Zur Entstehung eines erzwungenen Kondensats ist eine vorhergehende thermische oder elektrische Aktivierung der zu kondensierenden Dampfmolekeln erforderlich.

Es wird der Einfluß der desaktivierenden Zusammenstöße von angeregten Molekeln auf den Kondensationsvorgang bei der thermischen Aktivierung untersucht. Ferner werden Kondensationen mit Anregung durch Ionenstoß beschrieben und ein quantitativer Deutungsversuch angegeben.

Einleitung

Im allgemeinen wird die Keimbildung aus der Dampfphase durch die Gleichung

$$I = B\, e^{-A_k/kT} \tag{1}$$

beschrieben. Hierin bedeuten I die Keimbildungshäufigkeit und A_k die Keimbildungsarbeit. Dieser Ausdruck muß jedoch dann modifiziert werden, wenn Gitterbausteine und Dampfmolekeln strukturell nicht identisch sind, d. h. der Kondensation der Dampfmolekeln eine Aufspaltung bzw. Umlagerung vorausgehen muß. Der Phasenübergang ist in einem solchen Fall gehemmt, es tritt dann neben der Keimbildungsarbeit A_k noch die zur Aufspaltung bzw. Umlagerung erforderliche Aktivierungsenergie ψ in Erscheinung[1]:

$$I = B\, e^{-(A_k+\psi)/kT}. \tag{2}$$

Während man durch steigende Übersättigung A_k praktisch zum Verschwinden bringen kann, muß ψ entweder

[1] I. N. Stranski, Proc. Intern. Symp. on The Reactivity of Solids, S. 97, Gothenburg 1952; siehe insbesondere auch K. Plieth und I. N. Stranski, Z. Physik **156** (1959) 360.

a) durch einen entsprechenden Katalysator auf einen solchen Wert herabgesetzt werden, der durch Schwankungen der freien Energie im System selbst aufgebracht werden kann, oder
b) die erforderliche Aktivierungsenergie muß von außen durch thermische Anregung oder Ionen- bzw. Elektronenstoß zugeführt werden.

Der letztgenannte Vorgang wurde zuerst am Arsenik näher untersucht und als erzwungene oder aktivierte Kondensation bezeichnet[2–4].

Vom Arsenik sind der kubische Arsenolith und die beiden monoklinen Modifikationen Claudetit I und II bekannt[5–9]. Während die kubische Form ein Molekülgitter aus As_4O_6-Bausteinen (intramolekulare Absättigung von vier $AsO_{3/2}$-Koordinationspolyedern) aufbaut, liegt bei den monoklinen Modifikationen eine zweidimensionale Hauptvalenzvernetzung von $AsO_{3/2}$-Koordinationspolyedern vor. Die Dampfphase besteht bei allen Modifikationen aus As_4O_6-Molekeln. Eine Kondensation von Claudetit aus dem Dampf ist also im Gegensatz zum Arsenolith nach (2) mit einer zusätzlichen Aktivierungsenergie für die vorhergehende Trennung von $As—O$-Bindungen verbunden. So scheidet sich aus einer übersättigten Arsenikdampfphase — auch im Stabilitätsbereich des Claudetits — stets nur Arsenolith ab, wenn man nicht einerseits nach a) durch den katalytischen Einfluß von Wasserdampf für eine hinreichende Erniedrigung von ψ sorgt. Andererseits besteht nach b) die Möglichkeit, durch eine aktivierte Kondensation die Abscheidung von Claudetit oder einer claudetitähnlichen Phase zu erzwingen, worüber im folgenden berichtet wird.

Thermische Anregung

Die ersten Versuche wurden in einer evakuierten Glaszelle mit Arsenolith als Bodenkörper durchgeführt[2–4]. Die Zelle wurde im

[2] I. N. Stranski und A. Korb, Naturwissenschaften **33** (1946) 220.
[3] I. N. Stranski, A. Korb und K. Becker, Z. Naturforsch. 2a (1947) 173.
[4] I. N. Stranski und G. Wolff, Z. Naturforsch. 4a (1949) 21.
[5] R. M. Bozorth, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 1621.
[6] K. E. Almin und A. Westgren, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B **15** (1942) 1.
[7] A. J. Frueh jr., Amer. Mineralogist **36** (1951) 833.
[8] K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stranski, Z. anorg. allg. Chem. **266** (1951) 293.
[9] K. A. Becker, K. Plieth und I. N. Stranski, Z. anorg. allg. Chem. **275** (1954) 297.

Thermostaten auf konstanter Temperatur (110 bis 240 °C) gehalten. Nach der thermischen Aktivierung des Arsenikdampfes an einem im Zellinnern befindlichen Glühdraht fand die Abscheidung des erzwungenen Kondensats an der dem Glühdraht benachbarten Glaswandung statt. Das Kondensat besteht allerdings nicht aus Claudetit; es ist glasig, jedoch mit einer Nahordnung, die der des Claudetits entspricht. Die Erklärung für den Kondensationseffekt ist folgende:

Die mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht stehenden As_4O_6-Dampfmolekeln werden an dem Glühdraht aktiviert. Die Aktivierungsenergie verteilt sich auf die zahlreichen Schwingungsfreiheitsgrade. Infolge statistischer Schwankungen kann sie sich auch auf einzelnen Schwingungen anhäufen und so von einem partiellen Anreißen der Molekel bis zu deren Spaltung führen. Das Dissoziationsprodukt wird in diesem Fall ein hochaktives As_2O_3-Bruchstück sein, das nicht notwendig intramolekular abgesättigt zu sein braucht. Ist unter den vorliegenden Bedingungen die Lebensdauer der aktivierten Molekeln größer als die Anflugzeit zur benachbarten Glaswandung, so können sie, ohne unterwegs desaktiviert zu werden, praktisch vollkommen kondensieren; der Kondensationskoeffizient unterscheidet sich kaum von 1. Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Kondensats ist hingegen wegen der Hauptvalenzvernetzung der $AsO_{3/2}$-Polyeder außergewöhnlich klein. Das System befindet sich bei glühendem Heizdraht durch den hohen Anteil an angeregten Molekeln nicht im thermischen Gleichgewicht, und es kommt so zur Abscheidung des erzwungenen Kondensats bis zum völligen Verschwinden des Arsenolithkörpers.

Der Kondensationseffekt wird zweckmäßig charakterisiert durch die „minimale Glühdrahttemperatur" T_D, die noch ausreicht, den Dampf so weit zu aktivieren, daß innerhalb einer bestimmten Zeit ein erzwungenes Kondensat definierter Schichtdicke sichtbar wird. Diese Schichtdicke kann hierbei durch das Interferenzbild aus den Newtonschen Ringen, die durch das glasige Kondensat an der Gefäßwand entstehen, festgelegt werden. Untersucht man die Abhängigkeit der minimalen Drahttemperatur von der Bodenkörpertemperatur T_B, so zeigt sich, daß T_D bei etwa 160 ° Bodenkörpertemperatur ein Minimum durchläuft[4]. Die Zunahme von T_D für $T_B > 160\,°C$ kann durch den in diesem Temperaturbereich überwiegenden Einfluß der Stoßdesaktivierung (infolge höheren Dampfdruckes) erklärt werden.

In einer speziellen Versuchsanordnung haben wir, um die Richtigkeit dieser Annahme zu überprüfen, den Abstand Glühdraht—Wand

variiert. Es war nach dem Vorhergehenden anzunehmen, daß die erzwungene Kondensation um so stärker auftritt, je kleiner der von einer aktivierten Molekel bis zur Kondensation zurückzulegende Weg ist, da dann die Wahrscheinlichkeit der desaktivierenden Zusammenstöße von angeregten Molekeln und damit deren Rekombination geringer wird.

Der Aufbau der Meßzelle ist aus der Abb. 1 ersichtlich. Um einen definierten Abstand zwischen Heizdraht und Kondensationswand zu erhalten und die Zellgeometrie für die rechnerische Auswertung zu vereinfachen, wurde die Kondensationswand als ebene Fläche ausgebildet. Parallel zu ihr befand sich die als lineare Quelle aufzufassende Heizwendel (Abb. 2). Sie bestand aus einem 0,3 mm starken und ca. 150 mm langen Platindraht. Von der Heizwendel, deren

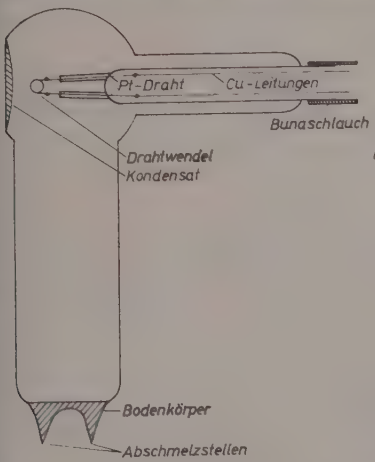


Abb. 1

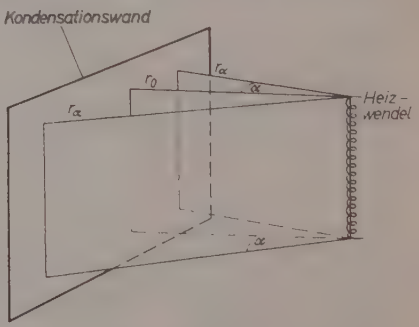


Abb. 2

Abb. 1. Kondensationszelle für die thermische Aktivierung

Abb. 2. Geometrie der Versuchsanordnung

Wandabstand zwischen 3 und 20 mm variiert wurde, führten zwei 0,5 mm starke Platineinschmelzungen durch den Halter in den Außenraum. An sie waren Kupferdrähte angeschweißt, die gegeneinander isoliert in einem Bunaschlauch aus dem Thermostaten mit Glykolfüllung herausgeführt wurden. Die Zelle wurde vor der Beschickung etwa 6 Stunden bei ca. 350 °C im Hochvakuum ausgeheizt und danach der Arsenolith bei 180 °C einsublimiert. Die Versuchsdauer war für alle Messungen auf 15 Minuten festgelegt. Die Temperaturbestimmung des Glühdrahtes erfolgte über eine Widerstandsmessung mit der Thomsonbrücke, sein Abstand von der Kondensationswand wurde mit einem Kathetometer bzw. Meßmikroskop ermittelt. Es wurde je eine Versuchsreihe bei 140° und 160 °C durchgeführt.

Die experimentell ermittelte Abhängigkeit der minimalen Drahttemperatur von dem Abstand r_0 Glühdraht—Wand ist aus der Abb. 3 zu ersehen. Wie erwartet ist ein Absinken von T_D mit kleiner werdendem r_0 zu beobachten. Für Abstände unterhalb etwa 2 bis 3 mm wurden keine reproduzierbaren Werte mehr erhalten. Zur Deutung des Kurvenverlaufs machen wir folgenden Ansatz.

Die Kondensationsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ sei proportional der Anzahl N^* aktivierter Molekeln pro cm³, einer Abstandsfunktion $f(r_\alpha)$ und

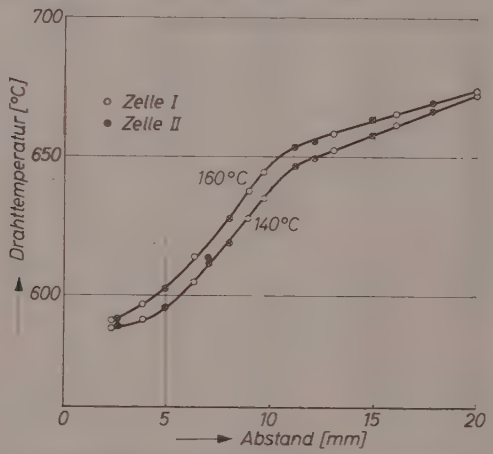


Abb. 3. Abhängigkeit der minimalen Drahttemperatur vom Abstand Heizwendel—Wand

umgekehrt proportional der Wahrscheinlichkeitsgröße W für einen desaktivierenden Zusammenstoß einer angeregten Molekel auf dem Wege zur Wand. Es gilt dann für konstante Bodenkörpertemperatur

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{T_B} = k \cdot N^*(T_D) \cdot f(r_\alpha) \cdot W^{-1}. \qquad (3)$$

Die Größe von N^* und ihre Abhängigkeit von der Glühdrahttemperatur ist durch den Boltzmannschen e-Satz gegeben:

$$N^*(T_D) = N \cdot e^{-A_E/RT_D}. \qquad (4)$$

Für die geometrische Funktion $f(r_\alpha)$ ergibt sich aus der gewählten Versuchsanordnung (Abb. 2)

$$f(r_\alpha) = \frac{\cos^2 \alpha}{r_0}. \qquad (5)$$

Der Faktor $\cos^2\alpha$ berücksichtigt hierbei die Abnahme der Belegungsdichte mit wachsendem α. Da jedoch die definierte Schichtdicke stets zuerst an der Stelle maximaler Ausbildung, d.h. für $\alpha = 0$, beobachtet wird, vereinfacht sich $f(r_\alpha)$ zu

$$f(r_\alpha) = f(r_0) = \frac{1}{r_0}. \tag{5a}$$

Die Desaktivierungsfunktion W setzen wir näherungsweise proportional zu der Zahl der Zusammenstöße, die eine angeregte Molekel mit allen übrigen auf dem Wege r_0, also in der Zeit $r_0/\bar{u}$, erleidet ($\bar{u}$ = mittlere Geschwindigkeit). Es gilt dann

$$W = \beta \cdot \bar{u} \cdot N \frac{r_0}{\bar{u}} = \beta N r_0. \tag{6}$$

$\beta \cdot \bar{u} \cdot N$ bedeutet dabei eine der Stoßzahl der aktivierten Molekeln proportionale Größe. Für die Kondensationsgeschwindigkeit bei konstanter Bodenkörpertemperatur folgt dann:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{T_B} = \frac{k}{\beta} \cdot \frac{1}{r_0^2} \cdot e^{-A_E/RT_D}. \tag{3a}$$

Da nun innerhalb einer Meßreihe während der Versuchszeit von 15 Minuten immer die gleiche Schichtdicke realisiert wird, d.h. die Kondensationsgeschwindigkeit konstant ist, kann für (3a) geschrieben werden

$$r_0^2 = K' e^{-A_E/RT_D} \tag{7}$$

bzw.

$$\log r_0 = -\frac{0{,}434\, A_E}{2\, RT_D} + K. \tag{7a}$$

Zur Auswertung dieser Gleichung wird $\log r_0$ gegen $1/T_D$ aufgetragen, um aus dem Anstieg A_E zu ermitteln. Man erhält die in der Abb. 4 für 140° und 160°C Bodenkörpertemperatur wiedergegebenen, von einem linearen Verlauf allerdings stark abweichenden Kurven. Dieser Befund deutet, wenn man an dem Ansatz festhält, auf ein Spektrum der Aktiverungsenergie hin, in dem die verschiedensten Anregungsstufen vertreten sind. Das Ergebnis ist keinesfalls überraschend, denn es war zu erwarten, daß die zur Kondensatbildung erforderliche Aktivierungsenergie nicht im gesamten Abstandsbereich konstant bleibt. Vielmehr sollte A_E mit kleiner werdendem r_0 absinken, da bei größeren Anflugstrecken die Wahrscheinlichkeit, die Wand in kondensationsfähigem Zustand zu erreichen, für höher aktivierte Molekeln größer ist als für niedrig aktivierte. Es findet also auf dem Wege vom Glühdraht zur Wand eine Auslese an stärker aktivierten Molekeln statt.

Aus den Anstiegswerten der in Abb. 4 eingezeichneten Grenzgeraden errechnen sich folgende (Grenz-) Werte für die Aktivierungsenergie:

$A_E = 74$ kcal/Mol für r_0 oberhalb etwa 10,5 mm
$A_E = 38$ kcal/Mol für r_0 unterhalb etwa 10,5 mm
} $T_B = 140\,^\circ$C

$A_E = 95$ kcal/Mol für r_0 oberhalb etwa 10,5 mm
$A_E = 38$ kcal/Mol für r_0 unterhalb etwa 10,5 mm
} $T_B = 160\,^\circ$C.

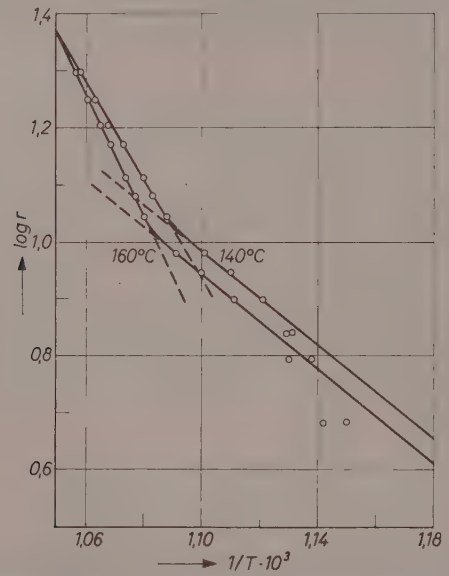


Abb. 4. Abhängigkeit der minimalen Drahttemperatur vom Abstand Heizwendel—Wand (halblogarithmisch).

Der gefundene Wert von 74 kcal/Mol für die Aktivierungsenergie bei der Bodenkörpertemperatur von 140 °C zeigt eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Wert von 79 kcal/Mol aus früheren Messungen[4]. Die untere Grenze des Energiespektrums dürfte den Molekeln zuzuordnen sein, die die Wand ohne Zusammenstoß erreichen. Soweit man es aus den vorliegenden Messungen beurteilen darf, scheint diese Mindestenergie tatsächlich von der Bodenkörpertemperatur unabhängig zu sein.

Aus Abb. 4 ist ersichtlich, daß für kleine Abstandswerte die Meßpunkte wesentlich von der eingezeichneten Grenzgeraden abweichen.

Dieser Effekt dürfte auf die starke Erwärmung der Kondensationswand durch die Wärmestrahlung der Heizwendel und durch die Wärmeleitung zurückzuführen sein. Hierdurch erfolgt eine erhebliche Wiederverdampfung des erzwungenen Kondensats, und der oben gemachte Ansatz hat in diesem Abstandsbereich keine Gültigkeit, da die Temperatur des Kondensats von der Bodenkörpertemperatur abweicht.

Anregung durch Ionenstoß

Die zur Auslösung der erzwungenen Kondensation notwendige Aktivierungsenergie kann außer auf dem oben beschriebenen thermischen Weg dem System auch durch Ionen- bzw. Elektronenstoß zugeführt werden. Als experimentell besonders geeignet erwies sich hierbei die Glimmentladung in einer Arsenikdampfatmosphäre.

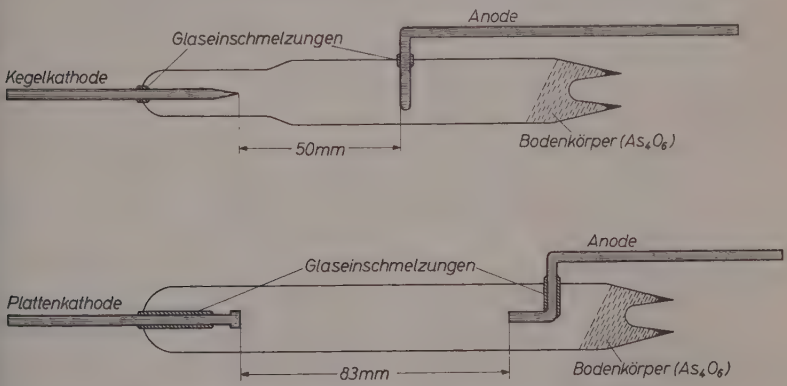


Abb. 5. Kondensationszellen für die elektrische Aktivierung

Für die Untersuchung wurden Entladungsröhren, wie in der Abb. 5 wiedergegeben, benutzt. Die Meßzelle mit der Kegelkathode aus Chromeisen gestattete die empfindlichsten Messungen. Sie konnte überdies durch die geringere Metalloberfläche besser ausgeheizt und evakuiert werden. Zur Erzeugung der Hochspannung wurde ein Gerät mit Stabilisator-Glimmstrecke aufgebaut, das gestattete, unter allen Betriebsbedingungen bei konstanter Gleichspannung Ströme bis zu 40 mA zu entnehmen. Die Meßzelle wurde in einem speziellen Glasthermostaten auf die gewünschte Bodenkörpertemperatur gebracht, wobei die Temperaturkonstanz etwa $\pm$ 0,4° betrug. Bei den Messungen wurden jeweils die Bodenkörpertemperatur, die hier auch gleich der Kondensationstemperatur ist, und die Elektrodenspannung variiert.

Entgegen unseren Erwartungen schied sich das erzwungene Kondensat zum überwiegenden Teil direkt auf der Kathode ab. Das

führte dazu, daß sich die Glimmentladung anomal verhielt: Im Verlauf der Entladung trat ein mehr oder weniger starker Rückgang der Stromstärke auf. Im einzelnen ergaben die Versuche folgendes Bild.

Bei konstanter Temperatur und Spannung fällt nach dem Zünden der Glimmentladung der Strom zunächst kontinuierlich ab und nähert sich

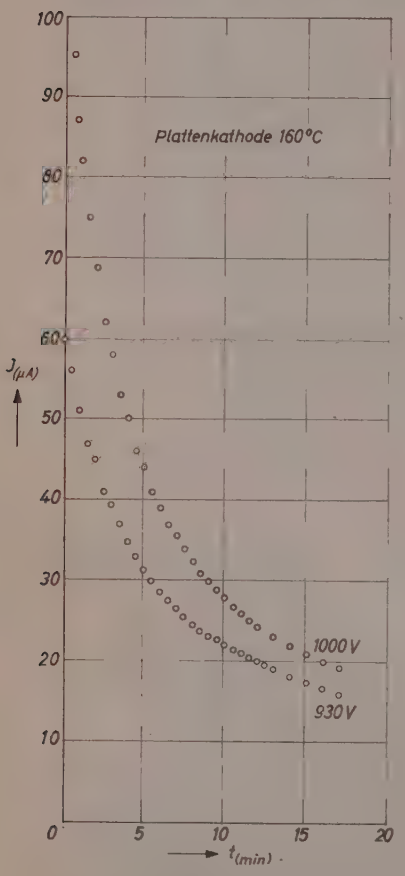


Abb. 6

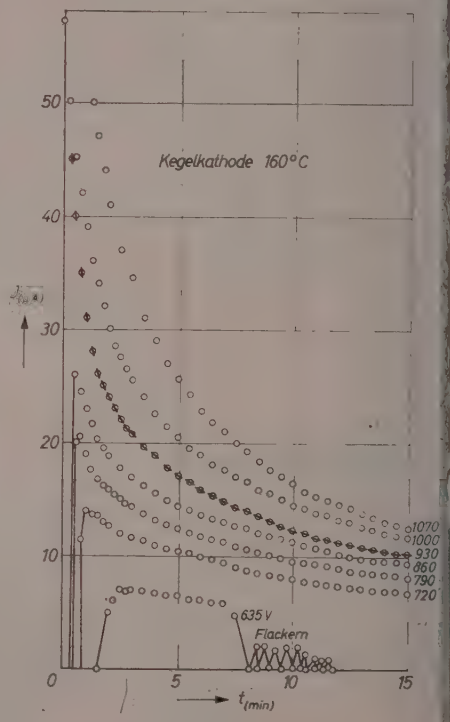


Abb. 7

Abb. 6. Abhängigkeit der Entladungsstromstärke von der Zeit (Plattenkathode)

Abb. 7. Abhängigkeit der Entladungsstromstärke von der Zeit (Kegelkathode)

letztlich dem Wert Null. Die Höhe des Anfangsstromes sowie die Geschwindigkeit des Abfallens hängen von der Höhe der Arbeitsspannung bei gegebener Temperatur bzw. bei gegebenem Dampfdruck

ab. Ebenfalls besteht ein Einfluß der Elektrodenform und ihrer Anordnung. Der Stromabfall ist bei jeder Temperatur zu beobachten, bei der der Dampfdruck des Arsenoliths eine Zündung erlaubt. Bei den verwendeten Spannungen (600 bis 1200 V) reicht dieses Gebiet etwa von 150 bis 200 °C. Mit bedeutend erhöhter Spannung (ca. 3000 V) kommt man herunter bis auf 110 bis 120 °C.

In den Abb. 6 und 7 ist für eine Bodenkörpertemperatur von 160 °C der typische Meßwertverlauf für die Entladungszelle mit Platten- und Kegelkathode wiedergegeben. Die Meßzeit war bei allen Versuchen auf 15 Minuten festgelegt. Im Bereich niedriger Spannung (ca. 650 V) ist aus der Abb. 7 am Beispiel der Kegelkathode zu ersehen, daß die Entladung nach einiger Zeit abbricht, um kurz danach wieder zu zünden und sich dieses Spiel bis zum völligen Erlöschen fortsetzt. Daraus ist zu schließen, daß, solange die Kathode nur wenig belegt ist, auch noch eine relativ niedrige Spannung zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung ausreicht; an der Spitze kann sich dann noch eine für die Entladung ausreichende Feldstärke ausbilden. Da bei fortlaufender Belegung die Feldstärke kontinuierlich abnimmt, reicht die Spannung unterhalb eines Minimalwertes nicht mehr zur Aufrechterhaltung der Entladung aus, und diese verlöscht. Durch die Stromunterbrechung steigt die Feldstärke an der Kegelkathode an. Das bewirkt eine erneute Zündung der Entladung und damit eine weitere Kondensation auf der Elektrode. Dieser Vorgang kann sich periodisch so lange wiederholen, bis die Zündspannung in jedem Fall unterschritten bleibt. Bei höheren Spannungen sowie bei niedrigeren Temperaturen und den entsprechend kleinen Kondensationsgeschwindigkeiten liegt dieser Punkt bereits jenseits der festgelegten Meßzeit von 15 Minuten.

Das aufwachsende Kondensat, sowohl auf der Kathode als auch auf der Glaswand, läßt sich mit Hilfe der auftretenden Interferenzfarben beobachten. Bei höheren Temperaturen (höhere Kondensationsgeschwindigkeit) erhält man entsprechend der größeren Schichtdicke scharfe schmale Ringe, die zum Teil nur Strichstärke haben. Ebenso erhält man bei konstanter Temperatur bei höheren Spannungen schärfere Interferenzringe, da auch hier die Kondensationsgeschwindigkeit größer ist. Bei niedrigen Temperaturen bzw. Spannungen treten dagegen sowohl auf der Kathode als auch auf der Glaswand mehr oder weniger breite Bänder auf. Sie werden entsprechend der abnehmenden Schichtdicke nach außen hin bzw. auf dem hinteren Teil der Kathode allmählich breiter.

Die Aktivierung des As_4O_6-Dampfes findet im wesentlichen in der nächsten Umgebung der Kathode statt. Je niedriger der Druck ist, um so mehr ziehen sich die kathodischen Entladungsteile auseinander. Die Aktivierungszone entfernt sich von der Kathode und bewirkt eine größere Streuung der aktivierten Molekeln. Aus diesem Grunde findet die erzwungene Kondensation bevorzugt auf der Kathode statt, und der Wandanteil ist um so kleiner, je höher die Temperatur bzw. der Druck ist.

Eine Ermittlung der Potentialverteilung in der Entladungszelle durch eingeführte Sonden ist nicht möglich, da sich auch auf ihnen sofort erzwungenes Kondensat abscheidet und eine Messung illusorisch macht.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, mit einer elementaren Arbeitshypothese die Versuchsergebnisse quantitativ zu erfassen.

Die Belegung der Kathode mit erzwungenem Kondensat bewirkt eine allmählich wachsende Isolierung der Kathode und damit eine fortlaufende Schwächung des elektrischen Feldes in der Gasstrecke. Hierdurch wird im Laufe der Zeit die Aktivierung und damit die Kondensationsgeschwindigkeit immer geringer. Die zeitliche Abnahme der Stromstärke dürfte daher ein Maß für die Kondensationsgeschwindigkeit darstellen. Für die elementare Betrachtung wird der Widerstand der Gasstrecke R_g als konstant angenommen.

Das aufwachsende Kondensat hat je nach Schichtdicke einen bestimmten Ohmschen Widerstand. Dieser Widerstand könnte statt auf der Kathodenoberfläche ebenso im äußeren Stromkreis liegen. Das wird durch die Beobachtung bewiesen, daß eine vorher auf der Anode kondensierte Schicht in demselben Maße den Strom reduziert. Bedeuten

U_0 die an die Elektroden gelegte Spannung,
R_k den zeitlichen veränderlichen Kondensationswiderstand,
R_g den konstant angenommenen Widerstand der Gasstrecke,
I den zeitlich veränderlichen Entladungsstrom,
x die Schichtdicke des Kondensats,
ϱ den spezifischen Widerstand des Kondensats und
q die Flächenausdehnung des Kondensats,

so ist die Kondensationsgeschwindigkeit nach dem Vorhergehenden durch die zeitliche Zunahme des Kondensationswiderstandes gegeben:

$$\frac{dR_k}{dt} = \frac{\varrho}{q}\frac{dx}{dt}. \tag{8}$$

Wegen

$$R_k = \frac{U_0}{I} - R_g \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{dR_k}{dt} = -\frac{U_0}{I^2}\frac{dI}{dt}$$

folgt

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{q}{\varrho}\frac{U_0}{I^2}\frac{dI}{dt}. \tag{9}$$

Eine Aktivierung der As_4O_6-Molekeln in der Glimmstrecke kann nur dann erfolgen, wenn eine bereits ionisierte Molekel innerhalb ihrer freien Weglänge bei der vorgegebenen Spannung die zur Stoßaktivierung der Arsenikmolekeln ausreichende Energie A_E erlangen kann.

Um eine Aussage über die Anzahl möglicher Aktivierungen machen zu können, ist es notwendig, zunächst die Verteilung der freien Weglängen zu berücksichtigen. Aus einer einfachen Wahrscheinlichkeitsbetrachtung folgt für die Anzahl dN von N vorhandenen Molekeln, deren freie Weglänge zwischen r und $r + dr$ liegt:

$$dN = N\,\pi\sigma^2 N^1 e^{-\pi\sigma^2 N^1 r}\,dr. \tag{10}$$

(σ = Molekeldurchmesser; N^1 = Anzahl Molekeln/cm³.)

In einem Feld mit der vorgegebenen Feldstärke E erlangt ein Ladungsträger e nach Durchlaufen der Strecke r die Energie

$$A = Eer.$$

Hieraus folgt

$$dN = N\frac{N^1\pi\sigma^2}{eE}\exp -(N^1\pi\sigma^2 A/eE)\,dA. \tag{10a}$$

Zur Stoßaktivierung von As_4O_6-Molekeln sind alle diejenigen Ladungsträger N^* befähigt, deren Energie $\geqq A_E$ ist. Man erhält sie durch Integration von (10a):

$$N^* = N\exp -(N^1\pi\sigma^2 A_E/eE). \tag{11}$$

Mit $E = U/l$ und der mittleren freien Weglänge $\bar{\lambda} = \frac{1}{N^1\pi\sigma^2}$ wird aus (11)

$$N^* = N\exp -(l A_E/F U\bar{\lambda}) = N\exp -(l A_E/F\bar{\lambda} I R_g). \tag{11a}$$

Hierbei ist A_E auf ein Mol bezogen.

Die Geschwindigkeit der aktivierten Kondensation ist nun proportional der As_4O_6-Konzentration und der Konzentration an aktivierenden Ladungsträgern N^*:

$$\frac{dx}{dt} = C\exp -(l A_E/F\bar{\lambda} I R_g). \tag{12}$$

Durch Gleichsetzen von (9) und (12) folgt

$$\frac{1}{I^2}\, e^{k/I}\, dI = -\frac{C_0}{q\, U_0}\, dt, \tag{13}$$

wenn zur Abkürzung $k = \dfrac{l\, A_E}{F\, \bar{\lambda}\, R_a}$ gesetzt wird. Durch Integration ergibt sich hieraus:

$$e^{k/I} = e^{k/I_1} - \frac{k\, C_0}{q\, U_0}\, t_1 + \frac{k\, C_0}{q\, U_0}\, t. \tag{14}$$

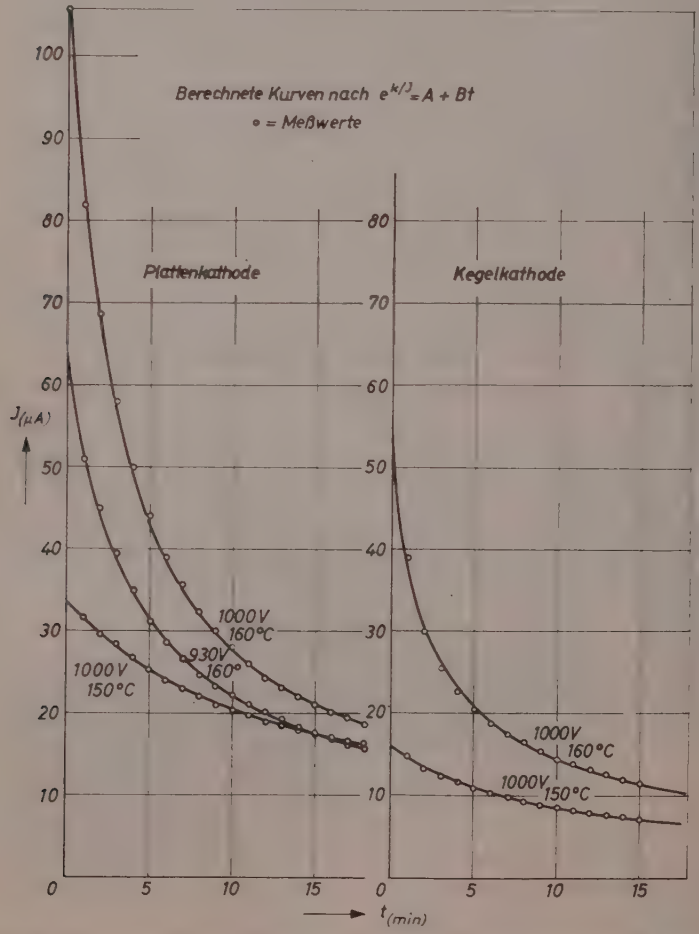


Abb. 8. Berechnete Zeitabhängigkeit der Entladungsstromstärke (○ Meßwerte)

I_1 und t_1 sind Strom- und Zeitkoordinaten eines beliebigen Meßpunktes, jedoch nicht zur Zeit $t = 0$, da dieser Meßpunkt nicht erfaßbar ist. Führt man noch zur weiteren Abkürzung ein

$$e^{k/I_1} - \frac{k\,C\,\varrho}{q\,U_0}\,t_1 = A \qquad \text{und} \qquad \frac{k\,C\,\varrho}{q\,U_0} = B,$$

so folgt

$$e^{k/I} = A + Bt. \tag{15}$$

Die Bestimmung von A und B erfolgt so, daß unter Benutzung der experimentellen I- und t-Werte dasjenige k ermittelt wird, für das $e^{k/I}$ gegen t aufgetragen eine Gerade ergibt. Aus dem Abschnitt auf der Ordinatenachse und dem Anstieg sind dann A und B gegeben.

Zwei nach der obigen Gleichung berechnete Kurven sind in der Abb. 8 wiedergegeben. Sie zeigen für das zugrunde gelegte primitive Modell eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

Aus der Größe von k kann man die Aktivierungsenergie für die durch Glimmentladung erzwungene Kondensation abschätzen. Wegen

$$R_g = \frac{U_0}{I_0} = \frac{U_0}{k} \ln A$$

ist

$$A_E = \frac{U_0\,\bar{\lambda}\,F \ln A}{l}\,2{,}39 \cdot 10^{-4}\ \text{kcal/Mol}.$$

Setzt man in diese Beziehung z. B. die an einer Plattenkathode gewählten Bedingungen ein: $U_0 = 1000$ V bei 160 °C Bodenkörpertemperatur, so ergibt sich für

$$A_E = 70{,}4\ \text{kcal/Mol}$$

$$(\bar{\lambda} = 1{,}2\ \text{mm};\ \ l = 83\ \text{mm};\ \ \ln A = 0{,}211).$$

Dieser Wert fällt in den Energiebereich, den man für 160 °C Bodenkörpertemperatur aus dem $\log r_0 - 1/T_D$-Diagramm bei der thermischen Anregung (S. 82) erhält.

Bemerkenswert ist noch, daß sich bei den Entladungsversuchen die Aktivierungsenergie aus einer einzigen Meßkurve ergibt. Das hat seinen Grund darin, daß durch den kontinuierlich wachsenden Kondensationswiderstand während eines Versuches die wirksame Spannung laufend abfällt. Das würde einer thermischen Aktivierung entsprechen, bei der die Drahttemperatur innerhalb einer Messung in entsprechender Weise erniedrigt wird.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 90—115 (1961)

Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen

IV. Die Fällung von Elektrolyten aus untergekühlten wäßrigen Lösungen

Von

G. Tappe* und M. Kahlweit

Aus dem Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. März 1961)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen wird in der vorliegenden Arbeit die Zahl der gebildeten Kristalle als Funktion der Abkühlungsgeschwindigkeit gesättigter wäßriger Elektrolytlösungen ($KClO_4$ sowie KCl) bestimmt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist gut. Der Anschluß an die Theorie der Keimbildung in festen Lösungen wird vorbereitet.

Zugleich werden Wachstumsversuche an $KClO_4$-Kristallen mitgeteilt. Es ergibt sich, daß das Wachstum praktisch diffusionsbestimmt ist.

1. Einleitung und Theorie

(alle Konzentrationen in mol cm^{-3})

In einer früheren Untersuchung über die Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen[1] war die Frage nach der Zahl der gebildeten Kristalle in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen des Niederschlages behandelt worden, wobei die Übersättigung isotherm durch kontinuierliche Zuführung der beteiligten Ionenarten erzeugt wurde. Von besonderem praktischem Interesse, insbesondere bei der Ausscheidung aus festen Lösungen, ist jedoch auch die Untersuchung der Phasenbildung bei der raschen Unterkühlung einer Elektrolytlösung. In der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, mit Hilfe einer

* Dissertation, Göttingen 1961; D 7.

[1] M. Kahlweit, Z. physik. Chem. Neue Folge **25** (1960) 1.

geeigneten Versuchsanordnung auch diesen Vorgang zu untersuchen, mit der Theorie zu vergleichen und den Anschluß an feste Lösungen vorzubereiten.

Bei der Unterkühlung einer bei der Temperatur T_0 gesättigten wäßrigen Elektrolytlösung ergibt sich folgendes Bild der Fällung (Abb. 1): Als Folge der Abkühlung wächst die Übersättigung der Elektrolytlösung zunächst mit der Zeit an, bis die Keimbildungsgeschwindigkeit (KG) zur Zeit t_1 ($\triangleq$ der Temperatur T_1) eine ins

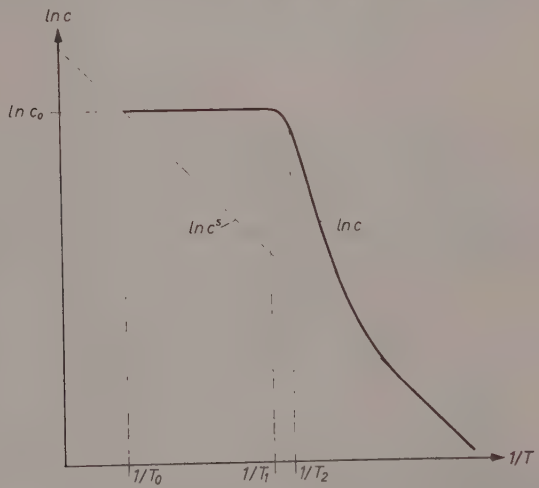


Abb. 1. Konzentration c in der Lösung während der Fällung (schematisch); c^s = Sättigungskonzentration; $T = f(t)$

Gewicht fallende Größe erreicht. Von da an werden der Lösung durch die Fällungsreaktion Ionen entzogen, bis schließlich die Abscheidung an den entstandenen Kristallen so rasch abläuft, daß die mittlere Lösungskonzentration $c(t)$ schneller abnimmt als die durch Abkühlung weiter sinkende Sättigungskonzentration c^s, und endlich das Ende der Keimbildungsperiode ($t_2 \triangleq T_2$) erreicht wird. Wegen der starken Abhängigkeit der KG von der Übersättigung können wir mit einem relativ scharfen Maximum von c/c^s, und daher bis zu diesem Maximum mit praktisch konstantem c (= Anfangskonzentration c_0) rechnen. Das Bild bleibt also sinngemäß das gleiche, das den früheren Rechnungen zugrunde gelegen hatte, so daß auch die quantitative Behandlung

analog ausgeführt werden kann. Wir gehen wie in der früheren Arbeit von einer Bilanzgleichung für den gelösten Elektrolyten aus

$$c(t) = c_0 - \int_0^t J(t')\, n(t,t')\, dt' , \tag{1}$$

worin t' wieder den Zeitpunkt der Bildung eines Keimes, $J(t')$ die KG zu diesem Zeitpunkt und $n(t,t')$ die Molzahl eines zur Zeit t' gebildeten Kristalles zur Zeit t bedeutet. Wir logarithmieren Gl. (1)

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = \ln \left[1 - \frac{1}{c_0} \int_0^t J(t')\, n(t,t')\, dt' \right] . \tag{2}$$

Nun gilt nach Abb. 1 stets $0 < c(t)/c_0 \leqq 1$. Da zudem die KG eine sehr steile Funktion der Übersättigung ist, führt schon eine kleine Erniedrigung von c zu einem Absinken der KG auf einen praktisch vernachlässigbaren Wert. Wir können daher für die rechte Seite von Gl. (2) in guter Näherung die Entwicklung $\ln (1 - x) = -x$ benutzen und erhalten

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -\frac{1}{c_0} \int_0^t J(t')\, n(t,t')\, dt' . \tag{3}$$

Im Gegensatz zu dem früher behandelten Problem ist es in diesem Falle zweckmäßiger, die jeweilige Übersättigung $\Gamma(t)$ zu betrachten, die für einen ein-einwertigen Elektrolyten im Falle äquivalenter Ionenkonzentrationen durch

$$\Gamma(t) = \left(\frac{c(t)}{c^s(t)} \right)^2 \tag{4}$$

definiert ist. Wie schreiben daher statt Gl. (3)

$$\ln \Gamma(t) = -2 \ln \frac{c^s(t)}{c_0} - 2 \frac{1}{c_0} \int_0^t J(t')\, n(t,t')\, dt' . \tag{5}$$

Zur Berechnung des ersten Gliedes auf der rechten Seite von Gl. (5) rechnen wir mit einer linearen Abhängigkeit von $\ln c^s$ von T und erhalten, wenn wir im Experiment die Temperatur linear mit der Zeit senken,

$$\ln \frac{c^s(t)}{c_0} = -\frac{d \ln c^s}{dT} \left(-\frac{dT}{dt} \right) \cdot t , \tag{6}$$

wobei wir $t_0 = 0$ gesetzt haben und $(-dT/dt)$ wesensgemäß eine positive Größe ist.

Im zweiten Glied auf der rechten Seite von Gl. (5) setzen wir analog zu Gl. (4) der früheren Arbeit

$$\ln J = \ln J^* + \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} (\ln \Gamma - \ln \Gamma^*), \tag{7}$$

worin J^* die KG bei einer Übersättigung Γ^* nahe dem für die Keimbildung ausschlaggebenden Maximum Γ_m bedeutet. Für das Wachstum setzen wir wieder die Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt voraus und schreiben

$$n(t,t') = \frac{4\pi}{3} V^{1/3} [2D(c_0 - c^s)]^{3/2} (t - t')^{3/2} \tag{8}$$

mit V = Molvolumen in $cm^3\ mol^{-1}$, D = Diffusionskoeffizient in $cm^2\ sec^{-1}$ und c_0 anstelle von c_m in Gl. (14) der früheren Arbeit. Da die Keimbildung nur in einem relativ kleinen Zeitintervall, d.h. kleinen Temperaturbereich stattfindet (vgl. Abb. 1), können wir die zeitliche Veränderung von c^s für das Kristallwachstum während der Keimbildungsperiode vernachlässigen und unter dem Integral als Festwert die Sättigungskonzentration bei der maximal auftretenden Übersättigung einsetzen. Aus den Gln. (5), (6), (7) und (8) folgt dann

$$\ln \Gamma(t) = 2 \frac{d \ln c^s}{dT} \left(-\frac{dT}{dt}\right) t$$

$$- 2K \int_0^t \exp\left[\frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} (\ln \Gamma - \ln \Gamma^*)\right] (t - t')^{3/2} dt' , \tag{9}$$

wobei zur Abkürzung

$$K = \frac{4\pi}{3} \frac{V^{1/3}}{c_0} [2D(c_0 - c^s)]^{3/2} J^* \tag{10}$$

gesetzt wurde. Wir subtrahieren auf beiden Seiten von Gl. (9) $\ln \Gamma^*$ und multiplizieren die Gleichung dann mit $d \ln J / d \ln \Gamma$. Dann ergibt sich

$$(\ln \Gamma - \ln \Gamma^*) \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} = \left[2 \frac{d \ln c^s}{dT} \left(-\frac{dT}{dt}\right) t - \ln \Gamma^*\right] \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma}$$

$$- 2 \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} K \int_0^t \exp\left[\frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} (\ln \Gamma - \ln \Gamma^*)\right] (t - t')^{3/2} dt' . \tag{11}$$

Durch Einführung der dimensionslosen Veränderlichen

$$\varepsilon = (\ln \Gamma - \ln \Gamma^*) \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} \tag{12a}$$

$$\vartheta = \left[2 \frac{d \ln c^s}{dT} \left(-\frac{dT}{dt}\right) t - \ln \Gamma^*\right] \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} \tag{12b}$$

und

$$\vartheta' = \left[2 \frac{d \ln c^s}{dT} \left(-\frac{dT}{dt}\right) t' - \ln \Gamma^*\right] \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} \tag{12c}$$

wird dann aus Gl. (11)

$$\varepsilon(\vartheta) = \vartheta - \frac{K}{\left[\frac{d \ln c^s}{dT}\left(-\frac{dT}{dt}\right)\right]^{3/2} \left[2 \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma}\right]^{3/2}} \int_0^{\vartheta} \exp[\varepsilon(\vartheta')] (\vartheta - \vartheta')^{3/2} d\vartheta' . \tag{13}$$

Da auch in diesem Falle die Funktionen $\Gamma(t)$ und $Z(t)$ unabhängig von dem speziellen Wert von J^* in der Nähe der maximalen Übersättigung sind, setzen wir analog zu Gl. (30) der früheren Arbeit

$$J^* = \frac{\left[\frac{d \ln c^s}{dT}\left(-\frac{dT}{dt}\right)\right]^{3/2} \left[2 \frac{d \ln J}{d \ln \Gamma}\right]^{3/2}}{\frac{4\pi}{3} \frac{V^{1/2}}{c_0} [2 D (c_0 - c^s)]^{3/2}} . \tag{14}$$

Damit erhalten wir aus Gl. (13)

$$\varepsilon(\vartheta) = \vartheta - \int_{-\infty}^{\vartheta} \exp[\varepsilon(\vartheta')] (\vartheta - \vartheta')^{3/2} d\vartheta' , \tag{15}$$

wobei als untere Integrationsgrenze $\vartheta = -\infty$ eingesetzt wurde, was ohne Fehler statthaft ist, da der Integrand nur für $\vartheta \approx 0$ einen wesentlichen Beitrag liefert. Gl. (15) ist identisch mit der Integralgleichung (31) der früheren Arbeit. Wir übernehmen von dort das Ergebnis der numerischen Integration und erhalten dann für die Zahl der nach Ablauf der Keimbildungsperiode pro Volumeneinheit gebildeten Kristalle aus

$$Z(t) = \int_{-\infty}^{\infty} J(t') dt' \tag{16}$$

unter Benutzung der Gln. (7), (12a) und (12c), (14) sowie dem numerischen Ergebnis

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[\varepsilon(\vartheta')]\, d\vartheta' = 1{,}13 \tag{17}$$

$$Z = \frac{1{,}13\, c_0 \left[\frac{d \ln c^s}{dT}\left(-\frac{dT}{dt}\right)\right]^{2/3} \left[2\,\frac{d \ln J}{d \ln \Gamma}\right]^{1/2}}{\frac{4\pi}{3}\, V^{2/3}\, [2\,D\,(c_0 - c^s)]^{2/3}}, \tag{18}$$

worin die zeitlich veränderlichen Größen auf die Stelle maximaler Übersättigung zu beziehen sind. Wegen der Steilheit der KG ist diese Stelle unter der Voraussetzung diffusionsbestimmten Wachstums in ausreichender Näherung mit dem Zeitpunkt des Sichtbarwerdens der Kristalle identisch. In Gl. (18) sind alle Größen bis auf $d \ln J / d \ln \Gamma$ meßbar. Für diese Größe können wir entweder wieder wie in der früheren Arbeit die Grenzen

$$1{,}4 < \left(2\,\frac{d \ln J}{d \ln \Gamma}\right)^{1/2} < 9 \tag{19}$$

aus den Keimbildungsversuchen in der Gasphase[2] übernehmen, wobei wir beachten, daß nach Gl. (4)

$$\frac{d \ln J}{d \ln c} = 2\,\frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} \tag{20}$$

ist, oder aber diese Größe nach der Gleichung für die KG in kondensierten Phasen abschätzen, die in Anlehnung an die Theorie von Becker und Döring an anderer Stelle[3] abgeleitet worden ist. Danach ist Gl. (30) in Zitat 3

$$J = N_L^2\, D \left(\frac{RT}{\sigma}\right)^{1/2} c_0^2 \ln \Gamma \exp\left[-\frac{16\pi N_L}{3 R^3 T^3}\, \sigma^3 V^2\, \frac{1}{\ln^2 \Gamma}\right] \tag{21}$$

N_L = Loschmidtsche Zahl in mol^{-1}
R = Gaskonstante in $erg\ mol^{-1}\ °K^{-1}$
σ = Freie Grenzflächenenergie in $erg\ cm^{-2}$.

Daraus folgt

$$\frac{d \ln J}{d \ln \Gamma} = \frac{1}{\ln \Gamma} + \frac{32\pi N_L}{3 R^3 T^3}\, \sigma^3 V^2\, \frac{1}{\ln^2 \Gamma}. \tag{22}$$

---

[2] M. Volmer, „Kinetik der Phasenbildung", Dresden und Leipzig 1939, S. 137ff.

[3] R. Reich und M. Kahlweit, Z. physik. Chem. Neue Folge 27 (1961) 80.

Aus dem bekannten Zusammenhang zwischen Sättigungskonzentration c^s und der (letzten) Lösungswärme H_L^l (für einen binären Elektrolyten)

$$\ln c^s = -\frac{1}{2}\frac{H_L^l}{RT} + \text{const} \tag{23}$$

folgt

$$\ln \Gamma = \frac{H_L^l}{RT_0}\frac{T_0 - T}{T}. \tag{24}$$

Setzen wir nun noch die Abschätzung[4]

$$\frac{\sigma V^{2/3} N_L^{1/3}}{H_L^l} \approx \beta \tag{25}$$

ein, so ergibt sich aus Gl. (22)

$$\frac{d\ln J}{d\ln \Gamma} = \frac{RT_0}{H_L^l}\frac{T}{T_0 - T} + \frac{32\,\pi\,\beta^3\,T_0^3}{3(T_0 - T)^3}. \tag{26}$$

In dieser Gleichung stehen nur noch meßbare Größen. Setzen wir insbesondere die Werte für $KClO_4$ ein, so ergibt sich mit $H_L^l \approx 12$ kcal mol^{-1}, $T = T_K$ und $\beta_{KClO_4} \approx 0{,}1$ (vgl. mit dem experimentellen Teil dieser Arbeit)

$$\frac{d\ln J}{d\ln \Gamma} \approx 0{,}7 + 110. \tag{27}$$

Das erste Glied in Gl. (26) ist also um zwei Größenordnungen kleiner als das zweite und kann daher im allgemeinen vernachlässigt werden. Speziell erhalten wir zum Vergleich mit der Abschätzung Gl. (19)

$$\left(2\,\frac{d\ln J}{d\ln \Gamma}\right)^{1/3} \approx 15. \tag{28}$$

Der Unterschied zwischen den beiden Abschätzungen ist angesichts der übrigen Näherungen in der Theorie und auch der Größenordnung der Anzahl gebildeter Kristalle ohne Belang.

Bei der Auswahl eines geeigneten Elektrolyten zur experimentellen Prüfung von Gl. (18) müssen wir noch die einschränkende Bedingung berücksichtigen, daß in der Lösung genügend Substanz vorhanden sein

[4] M. Kahlweit, Z. physik. Chem. Neue Folge 28 (1961) 245.

muß, um alle gebildeten Kristalle zu mikroskopisch sichtbarer Größe heranwachsen zu lassen. Als unterste Grenze ergibt sich hierfür nach Gl. (40) der früheren Arbeit

$$c_0^2 \geqq \frac{\frac{dc^s}{dT}\left(-\frac{dT}{dt}\right)\left(2\,\frac{d\ln J}{d\ln \Gamma}\right)^{1/3}}{8\cdot 10^9\, V\, D}, \tag{29}$$

wobei wir

$$\dot{c} \approx \frac{dc^s}{dT}\left(-\frac{dT}{dt}\right) \tag{30}$$

gesetzt haben. Die Versuche sollen an Stoffen mit einer relativ starken Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit ausgeführt werden. Wir setzen daher

$$\frac{dc^s}{dT} \approx 4\cdot 10^{-2}\cdot c_0 \Omega \,\mathrm{mol\,cm^{-3}\,°K^{-1}} \tag{31a}$$

(dem entspricht etwa eine Verdopplung der Löslichkeit bei einer Temperaturerhöhung um 25 °). Ferner soll die Abkühlungsgeschwindigkeit $(-dT/dt)$ genügend groß sein, um den Einfluß einer vorzeitigen Abscheidung an Fremdkeimen oder Wänden herabzusetzen. Wir setzen daher

$$-\frac{dT}{dt} \approx 2\ \mathrm{°K\ sec^{-1}} \tag{31b}$$

und erhalten dann aus Gl. (29) mit $V \approx 50\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, $D \approx 2\cdot 10^{-5}\,\mathrm{cm^2\,sec^{-1}}$, sowie Gl. (28)

$$c_0 \geqq 1{,}3\cdot 10^{-7}\ \mathrm{mol\ cm^{-3}}. \tag{32}$$

Das *AgCl*, das in der früheren Arbeit verwendet worden war, scheidet damit aus. Unter den besser löslichen ein-einwertigen Elektrolyten bietet sich dann das $KClO_4$ an, jedoch muß vor dessen Verwendung sichergestellt werden, daß das Wachsen der $KClO_4$-Kristalle diffusionsbestimmt ist, da diese Voraussetzung in die obigen Rechnungen entscheidend eingeht.

2. Wachstum von $KClO_4$-Kristallen

a) Allgemeines

Bei Wachstumsversuchen sind vor allem zwei Fälle von Interesse: Einmal Wachstumsversuche zur Züchtung möglichst fehlerfreier Einkristalle, und zweitens Wachstumsversuche unter den Bedingungen relativ schnell ablaufender Phasenumwandlungen. Wachstumsversuche

zur Züchtung von Einkristallen werden bei kleinstmöglichen Übersättigungen und damit sehr kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten ausgeführt. Versuche dieser Art sind von zahlreichen Autoren ausgeführt und in mehreren Arbeiten zusammenfassend dargestellt worden[5]. Uns interessiert im Zusammenhang mit dieser Arbeit aber vornehmlich das Wachstum und die Auflösung bei größeren Abweichungen vom Gleichgewicht. Die Geschwindigkeit dieser beiden Prozesse ist durch zwei Vorgänge bestimmt: den Transport der Ionen aus dem Inneren der Lösung an die Kristalloberfläche (Diffusion), und den Einbau der Bausteine in das Gitter (Oberflächendiffusion und Einbaureaktion), verbunden mit der Abführung der Reaktionsenthalpie (Wärmeleitung).

Während der erste Vorgang quantitativ zu übersehen ist, ist die quantitative Behandlung der Einbaureaktion noch weitgehend ungeklärt. Nach Kossel[6] sowie Stranski[7] erfolgt der Einbau der Gitterbausteine fast ausschließlich in den sogenannten Halbkristallagen, die daher auch als Wachstumsstellen bezeichnet werden. Die Geschwindigkeit der Einbaureaktion (wie auch der Oberflächendiffusion) hängt damit weitgehend von der Oberflächenstruktur der Kristalle ab. Man muß daher, gleichfalls nach Stranski, glatte und vergröberte Kristalloberflächen unterscheiden. Während vergröberte Flächen naturgemäß stets eine große Zahl von Halbkristallagen aufweisen werden, tritt bei glatten Flächen nach Auffüllung einer Atomreihe und mehr noch einer Gitterebene die Schwierigkeit der Bildung neuer Halbkristallagen auf. Im Anschluß an die Keimbildungstheorie haben daher Volmer[8] sowie Stranski[9] angenommen, daß dann erst wieder ein zweidimensionaler Flächenkeim gebildet werden muß. Die hierzu notwendige Übersättigung ist zwar wesentlich kleiner als bei der dreidimensionalen Keimbildung, aber immer noch merklich. Es ergab sich jedoch, daß in vielen Fällen ein Wachsen auch bei so kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht zu beobachten war, bei denen die Übersättigung zur Flächenkeimbildung noch nicht ausreichend gewesen sein dürfte. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit sind drei Erklärungen vorgeschlagen worden:

a) Nach der ersten muß man annehmen, daß sich auf der Kristalloberfläche etwa alle 10^{-4} bis 10^{-5} cm eine Störstelle befindet, und daß die Kristalle auf

---

[5] a) "Crystal Growth", Discuss. Faraday Soc. **5** (1949); b) H. E. Buckley, "Crystal Growth", New York 1951; c) O. Knacke und I. N. Stranski, Ergebn. Naturwiss. **26** (1952) 383; d) "Growth of Crystls", (Akademie der Wissenschaften der USSR). Engl. Übersetzung bei Consultants Bureau, New York 1958; e) B. Honigmann, „Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen", Darmstadt 1958; f) "Growth and Perfection of Crystals", New York 1958.

[6] W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **135** (1927); Leipzig. Vortr. **1** (1928) 2.

[7] I. N. Stranski, Z. physik. Chem., Abt. A **136** (1928) 259.

[8] J. H. Brandes und M. Volmer, Z. physik. Chem., Abt. A **155** (1931) 466.

[9] R. Kaischew und I. N. Stranski, Ann. Physik **23** (1935) 330.

Grund dieser Gitterfehler auch ohne oder mit verminderter Flächenkeimbildungsarbeit wachsen können. Am einfachsten läßt sich dieser Vorgang nach Frank[10] an Hand einer Schraubenversetzung verstehen. Ist die Randlänge der durch eine Schraubenversetzung erzeugten Stufe kürzer als die Randlänge eines Flächenkeimes, so wird diese Stufe zum Zentrum einer Flächenkeimbildung mit verminderter Keimbildungsarbeit, ist die Randlänge größer, so ist eine Flächenkeimbildung überhaupt nicht mehr erforderlich.

b) Nach dieser Erklärung weist auch eine fehlerfreie Kristalloberfläche auf Grund der Wärmebewegung der Gitterbausteine eine gewisse Aufrauhung auf. Im Anschluß an Frenkel haben Burton, Cabrera und Frank[11] berechnet, daß insbesondere hoch indizierte Flächen aufrauhen sollten.

c) Schließlich muß nach Jackson[12] auch ohne Berücksichtigung der Wärmebewegung eine Aufrauhung der Kristalloberfläche allein auf Grund der energetischen Verhältnisse eintreten.

Da die Kristalle, an denen wir die Wachstumsversuche ausführten, unter dem Mikroskop eine deutlich zerklüftete Oberfläche aufwiesen, nehmen wir im Anschluß an die vorstehenden Überlegungen an, daß die Oberfläche dieser Kristalle eine praktisch konstante (Flächen-) Dichte von Halbkristallagen aufweist, daß also die Flächenkeimbildung keine merkliche Hemmung darstellt. Wir nehmen ferner an, daß diese Dichte so hoch ist, daß auch der Fluß der Ionen praktisch homogen ist. Daher können unsere Überlegungen und Messungen auch nur als über alle auftretenden Flächen gemittelt angesehen werden.

Wir nehmen also an, daß Adsorption, Oberflächendiffusion und Einbaureaktion schnell sind im Vergleich zur räumlichen Diffusion und betrachten den Kristall als kugelförmiges Teilchen ohne ausgezeichnete Wachstumsflächen. Dann lauten die Flußgleichungen (für ideal verdünnte Lösungen)

$$j_i = -D_i \left[\frac{dc_i}{dr} + c_i z_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dr} \right] \tag{33}$$

j_i = Fluß(-dichte) der Ionenart i in mol cm^{-2} sec^{-1},
D_i = Selbstdiffusionskoeffizient,
z_i = Elektrochemische Wertigkeit,
F = Faradaykonstante,
φ = Elektrisches Potential,
r = Abstand vom Kristallmittelpunkt.

Bei der Berechnung der Ionenflüsse aus dem Inneren der Lösung an die Kristalloberfläche kann man im allgemeinen den Einfluß der

[10] F. C. Frank, in Zitat 5a, S. 48 und 67.

[11] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A **243** (1951) 299.

[12] K. A. Jackson, in "Liquid Metals and Solidification", ASM Cleveland 1958, S. 174.

elektrochemischen Doppelschicht an der Kristalloberfläche (Ausdehnung $\approx 10^{-6}$ cm) vernachlässigen und im ganzen Diffusionsgebiet Elektroneutralität

$$\Sigma z_i c_i = 0 \tag{34}$$

ansetzen. Im Falle äquivalenter Konzentrationen der einbaufähigen Ionenarten (z.B. $KClO_4$ allein; $c_+ = c_- = c$) erhält man dann aus den Gln. (33) und (34) wegen

$$j_+ = j_- = j \tag{35}$$

in bekannter Weise das 1. Fickssche Gesetz in der Form

$$j = -D \frac{dc}{dr} \tag{36}$$

mit

$$D = 2 \frac{D_+ D_-}{D_+ + D_-} \left(= \frac{2 R T}{F^2} \frac{\lambda_+ \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \right). \tag{37}$$

λ_i = Einzelleitfähigkeit der Ionenarten bei unendlicher Verdünnung.

Im quasistationären Zustand wird das Flächenintegral über j über jede geschlossene Fläche um den Kristall unabhängig vom Abstand dieser Fläche vom Kristallmittelpunkt, also speziell

$$j \cdot 4\pi r^2 = \text{const bzw. } j \propto 1/r^2. \tag{38}$$

Wegen Gl. (36) nimmt damit auch dc/dr mit wachsendem r sehr rasch ab und wird schon in endlichem Abstand von der Kristalloberfläche vernachlässigbar klein. Dieser Tatsache trägt man nach Nernst[13] durch Einführung einer endlichen Diffusionsschicht von der Ausdehnung $\varrho \leqq r \leqq \varrho + \delta$ (ϱ = Kristallradius) Rechnung, innerhalb derer sich alle Diffusionsvorgänge abspielen, während für $r \geqq \varrho + \delta$ alle Größen den gleichen Wert haben sollen wie im Inneren der Lösung.

Im Experiment wird die Ausdehnung dieser Diffusionsschicht durch die natürliche bzw. erzwungene Konvektion in der Lösung bestimmt, wobei man im allgemeinen $\delta \lessapprox 10^{-2}$ cm findet.

Zur Lösung der Gl. (37) ist dann neben

$$c_+ (r = \varrho + \delta) = c_+^L \tag{39a}$$

und

$$c_- (r = \varrho + \delta) = c_-^L \tag{39b}$$

[13] W. Nernst, Z. physik. Chem. 47 (1904) 52.

noch eine weitere Randbedingung erforderlich. Wir führen daher für die Konzentration an der Kristalloberfläche

$$c_+ (r = \varrho) = c_+^0 ; c_- (r = \varrho) = c_-^0 \tag{40a}$$

die Bedingung

$$c_+^0 \, c_-^0 = LP \tag{40b}$$

ein, worin LP das gemessene Löslichkeitsprodukt bezeichnet.

Bei Äquivalenz wird $LP = (c_s)^2$ und damit

$$j|_{r=\varrho} = - D \frac{c^L - c^s}{\delta} . \tag{41}$$

Bei Wachstumsversuchen in Gegenwart eines zweiten Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion (z. B. $KClO_4$ und KCl) machen wir von der Tatsache Gebrauch, daß das Diffusionspotential von $KClO_4$ relativ klein ist ($\lambda_+ \approx \lambda_-$), und daß wir daher in Gl. (33) in guter Näherung $d\varphi/dr = 0$ setzen können. Dann gilt auch in diesem Fall Gl. (41), wenn wir die Konzentrationsdifferenz $c^L - c^s$ für eine der beiden einbaufähigen Ionenarten aus den vorgegebenen Konzentrationen im Inneren der Lösung und den gemessenen Sättigungskonzentrationen berechnen (vgl. Abschnitt 2c).

Die Diffusionsschichtdicke δ muß für unsere Versuchsbedingungen gesondert berechnet werden.

b) Versuchsanordnung

(Die folgende Darstellung gilt sinngemäß auch für Auflösungsversuche.)

Zur Messung der Wachstumsgeschwindigkeiten bieten sich drei Meßverfahren an: 1. die Messung der Leitfähigkeitsänderung der übersättigten Lösung, 2. die optische Beobachtung und Ausmessung des wachsenden Kristalls und 3. die direkte Messung der Gewichtszunahme durch Wägung. Das erste Verfahren läßt sich nur in solchen Systemen ausführen, in denen durch die notwendige Rührung der übersättigten Lösung keine zusätzlichen Keime gebildet werden. Da jedoch in höher übersättigten $KClO_4$-Lösungen schon eine mäßige Rührung eine starke Keimbildung zur Folge hat, ist dieses Verfahren auf unser System nicht anwendbar. Das zweite Verfahren eignet sich vor allem zur Unter-

suchung des Wachstums einzelner Flächen und ist daher für unsere Zwecke gleichfalls nicht geeignet. Die dritte Meßmethode kann ohne Rührung ausgeführt werden und ist zudem wegen der direkten Messung genauer.

Die Wägungen wurden mit einer Torsionswaage (Vereenigde Draadfabrieken, Nijmegen) (10^{-5} g Ablesegenauigkeit; 10^{-1} g Maximallast) ausgeführt. Zur Aufhängung der Kristalle verwendeten wir einen zu einem Haken gebogenen Quarzfaden, zwischen dessen Schenkeln die Kristalle eingeklemmt wurden.

Zur Messung wurden die Kristalle in Kolben mit der Versuchslösung eingehängt, die durch einen Wasserbadthermostaten auf der Versuchstemperatur ($\pm 2 \cdot 10^{-2}$ °) gehalten wurden. Die Versuchszeiten betrugen je nach Wachstumsgeschwindigkeit 1 bis 15 Minuten. Die Gewichtszunahme wurde durch Wägung in Luft vor und nach dem Versuch festgestellt. Dazu mußten die Kristalle nach dem Herausnehmen aus der Lösung schnell von der anhaftenden Lösung befreit werden. Dies geschah entweder durch kurzes Abspülen mit destilliertem Wasser von 0 °C und Trocknung durch Berührung mit Filtrierpapier, oder durch Abspülen mit Methanol und Äther. Beide Verfahren ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Unterschied.

Um dieses Meßverfahren zu prüfen, haben wir in mehreren Fällen Parallelversuche unternommen, in denen die Kristalle in der Lösung kontinuierlich (unter Berücksichtigung des Auftriebes) gewogen wurden. Bei diesen Versuchen bereitete uns die Benetzung der Kristallaufhängung durch die Lösung Schwierigkeiten, da eine Änderung der Benetzungsverhältnisse deutliche Meßfehler mit sich brachte. Nach Umgehen dieser Schwierigkeiten durch Verwendung sehr dünner silikonisierter Quarzfäden ergab dieses Verfahren innerhalb der Meßgenauigkeit die gleichen Ergebnisse. Wegen der leichteren Handhabung haben wir jedoch in der Regel das erstere Verfahren angewendet.

Zur Züchtung der Meßkristalle wurde eine mäßig übersättigte Lösung in einem Thermostaten langsam abgekühlt. Nach 1 Tag hatten sich dann in der Regel wenige Kristalle gebildet, die durch weitere Abkühlung der Lösung zu einer Masse von je 30 bis 60 mg anwuchsen. Die verwendeten Lösungen wurden mit p.A.-Substanzen unter Verwendung von tridestilliertem Wasser angesetzt. Zur Beseitigung mikroskopischer Keime und anderer Verunreinigungen wurden die übersättigten Lösungen bis zu 30 ° über die Sättigungstemperatur hinaus erhitzt und dann durch ein angewärmtes Membranfilter filtriert.

Gemessen wurde die Wachstumsgeschwindigkeit $\dot{n}$ in mol sec^{-1}. Zur Berechnung der Ionenflüsse haben wir die Kristalloberfläche q durch die eines Würfels von der Kantenlänge l angenähert, also

$$q = 6\,l^2 \tag{42}$$

$$l = \left(\frac{m}{d}\right)^{1/3} \tag{43}$$

m = Gesamtmasse des Kristalls in g
d = Dichte des Kristalls in g cm^{-3}

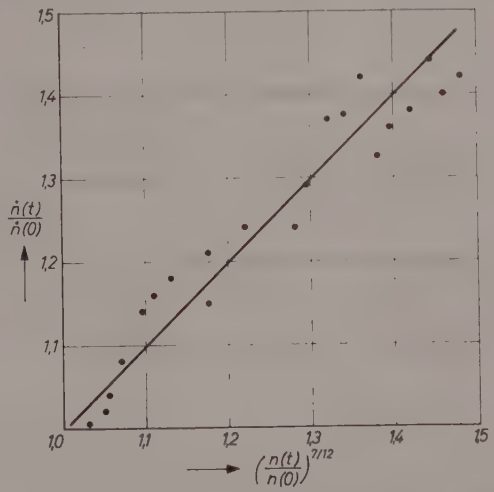


Abb. 2. Wachstumsgeschwindigkeit $\dot{n}$ als Funktion der Gesamtmasse n (vgl. Gl. 46)

gesetzt. Daher sind die im folgenden angegebenen Flüsse nach der Gleichung

$$j = -\frac{\dot{n}}{6\,l^2} \tag{44}$$

berechnet worden.

Da sich bei Wachstumsversuchen bei größeren Abweichungen vom Gleichgewicht auch innerhalb kurzer Versuchszeiten merkliche Veränderungen der Gesamtmasse der Kristalle ergaben, mußten die Messungen bei verschiedenen Konzentrationen auf eine Bezugsgröße der Kristalle umgerechnet werden. Zu diesem Zweck haben wir an mehreren Kristallen bei verschiedenen Konzentrationen Wachstumsversuche

über längere Zeiten hinweg ausgeführt, also die Wachstumsgeschwindigkeit bei konstanter Übersättigung als Funktion der Zeit (und damit der Kristalloberfläche) gemessen. Nach Gl. (41) muß

$$\dot{n} = -6\, l^2\, j = 6\, l^2\, D\, \frac{c^L - c^s}{\delta} \tag{45}$$

gelten. Wenn wir im Vorgriff auf Abschnitt 2c dieser Arbeit berücksichtigen, daß $\delta \infty l^{1/4}$ ist, so folgt daraus mit Gl. (43), daß

$$\dot{n}\,(t) \infty n\,(t)^{7/12} \tag{46}$$

gilt, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Abb. 2).

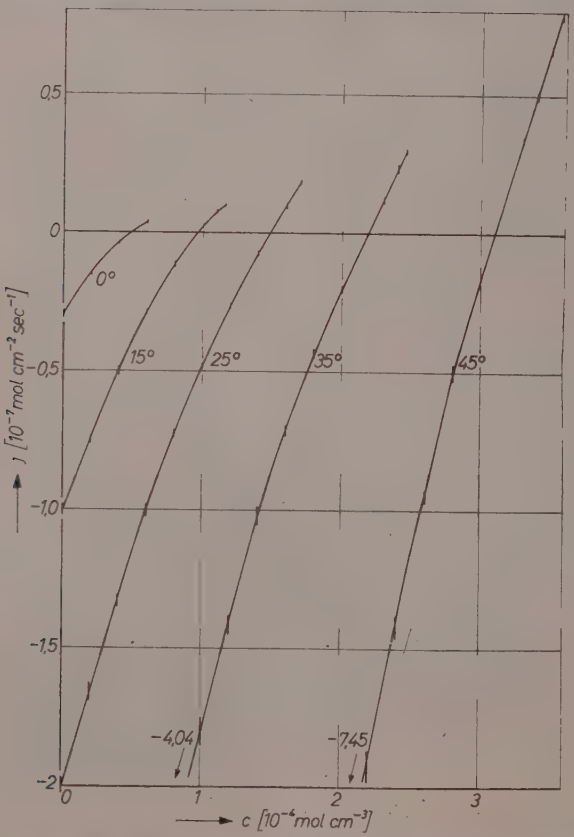


Abb. 3. Wachstum und Auflösung von $KClO_4$-Kristallen in ungerührten wäßrigen $KClO_4$-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen °C

c) Vergleich mit dem Experiment

In Abb. 3 sind die Flüsse bei Wachstums- und Auflösungsversuchen an $KClO_4$-Einkristallen in ungerührten wäßrigen $KClO_4$-Lösungen aufgetragen. Parameter ist die Versuchstemperatur in °C. Jeder Meßpunkt stellt das Mittel aus mindestens drei Messungen an verschiedenen Kristallen dar; die Streuungen sind mitangegeben.

Für δ in Gl. (41) übernehmen wir den Ausdruck, den WAGNER[14] für senkrechte ebene Elektroden abgeleitet und an der Auflösung von $NaCl$-Kristallen in Wasser geprüft hat. Damit ist dann

$$-j = 0{,}726 \frac{g^{1/4} D^{3/4}}{l^{1/4} \eta^{1/4}} \left| d^L - d^s \right|^{1/4} (c^L - c^s) \tag{47}$$

g = Erdbeschleunigung in cm sec^{-2}

η = Dynamische Zähigkeit in g cm^{-1} sec^{-1}

d^L und d^s = Dichte der Lösung im Inneren der Lösung bzw. an der Kristalloberfläche.

In der Literatur[15] sind die Dichten wäßriger $KClO_4$-Lösungen bei 15° C und zwei Werte bei 25 °C angegeben. Zusammen mit dem Literaturwert für die Dichte von H_2O bei 25 °C ergibt sich daraus für die Dichte wäßriger $KClO_4$-Lösungen bei 25 °C

$$d \text{ [g cm}^{-3}\text{]} = 0{,}997 + 85\, c \text{ [mol cm}^{-3}\text{]} \tag{48}$$

bzw.

$$\left| d^L - d^s \right|^{1/4} = 3{,}04 \left| c^L - c^s \right|^{1/4}. \tag{49}$$

Tabelle 1. *Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Wachstum von $KClO_4$-Kristallen in ungerührten wäßrigen Lösungen bei 25 °C*

	c^L	$\frac{\lvert j \rvert}{\lvert c^L - c^s \rvert^{5/4}}$
Auflösung	0,00	$1{,}12\ 10^{-2}$
	$0{,}29\ 10^{-4}$	$1{,}18\ 10^{-2}$
	$0{,}59\ 10^{-4}$	$1{,}07\ 10^{-2}$
	$0{,}89\ 10^{-4}$	$1{,}25\ 10^{-2}$
	$1{,}19\ 10^{-4}$	$1{,}26\ 10^{-2}$
	$1{,}33\ 10^{-4}$	$1{,}22\ 10^{-2}$
Wachstum	$1{,}56\ 10^{-4}$	$1{,}36\ 10^{-2}$
	$1{,}63\ 10^{-4}$	$1{,}27\ 10^{-2}$
	$1{,}70\ 10^{-4}$	$1{,}10\ 10^{-2}$

($c^s = 1{,}48\ 10^{-4}$ mol cm^{-3}; $m = 25{,}2\ 10^{-3}$ g)

[14] C. WAGNER, J. physic. Chem. **53** (1949) 1030.

[15] GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Bd. K I.

Betrachten wir D und η als praktisch konstant, so ergibt sich damit aus Gl. (47)

$$\frac{|j|}{|c^L - c^s|^{5/4}} = 2{,}21 \frac{g^{1/4} D^{3/4}}{l^{1/4} \eta^{1/4}} = k \; [\mathrm{cm}^{7/4} \, \mathrm{mol} \cdot {}^{1/4}\mathrm{sec}^{-1}]. \qquad (50)$$

Wir haben diese Rechnung für einen Kristall bei 25 °C ausgeführt. Das Ergebnis ist in Tab. 1 zusammengestellt.

Es ergibt sich also über einen relativ großen Konzentrationsbereich hinweg tatsächlich eine Konstante mit dem Wert $\bar{k}_{\mathrm{exp}} = 1{,}2_0 \, 10^{-2}$ ($\triangleq \delta \approx 1{,}5 \, 10^{-2}$ cm). Zum Vergleich dieses Wertes mit Gl. (50) setzen wir

$$g = 9{,}81 \;\; 10^{2} \;\; \mathrm{cm \; sec^{-2}}$$
$$D \approx 1{,}8 \;\; 10^{-5} \;\; \mathrm{cm^2 \; sec^{-1}}$$
$$l = 2{,}15 \;\; 10^{-1} \;\; \mathrm{cm}$$
$$\eta \approx 8{,}9 \;\; 10^{-3} \;\; \mathrm{g \; cm^{-1} \; sec^{-1}}$$

und erhalten $k_{\mathrm{ber}} = 1{,}62 \, 10^{-2}$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

Dagegen ergibt sich aus dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit mit Gl. (50) eine Diskrepanz. Während aus unseren Messungen

$$\frac{d \ln |j|}{d \, 1/T} \approx -2{,}7 \; (\pm 0{,}5) \cdot 10^3 \qquad (51)$$

folgt, sollte man nach Gl. (50) $\approx -1{,}9 \cdot 10^3$ erwarten, wenn man die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zu

$$\frac{d \ln D}{d \, 1/T} \approx -1{,}8 \cdot 10^3 \qquad (52)$$

und die der Zähigkeit (von Wasser) zu

$$\frac{d \ln \eta}{d \, 1/T} \approx 2{,}1 \cdot 10^3 \qquad (53)$$

einsetzt. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei der Berechnung der Diffusionsschicht in Gl. (47) allein die durch den Dichtegradienten an der Kristalloberfläche hervorgerufene natürliche Konvektion berechnet worden ist, nicht aber der Einfluß der in jeder Lösung durch den Temperaturausgleich insbesondere bei Tem-

peraturen oberhalb der Zimmertemperatur auftretenden langsamen Strömung. Dieser Anteil nimmt mit wachsender Temperatur zu, so daß auch die Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur schneller zunehmen muß als bei ausschließlicher Berücksichtigung des Dichtegradienten. (So fallen auch die Meßwerte für 45 °C deutlich heraus.)

Unterstützt wird diese Deutung durch die Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit mit wachsenden Abweichungen vom Gleichgewicht abnimmt. Dies ist zu erwarten, da dann der Anteil der durch den Dichtegradienten hervorgerufenen Konvektion zunimmt.

Angesichts dieses Ergebnisses ist es nun interessant, auch das Wachstum bei nichtäquivalenten Ionenkonzentrationen zu messen und mit der Theorie zu vergleichen.

Wir gehen von Gl. (41) aus und betrachten außerdem D und δ als praktisch konstant, da wir bei konstanter Gesamtkonzentration messen. Solange die nichteinbaufähigen Fremdionen das Wachstum nicht beeinflussen, gilt dann für das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit bei Abweichung von der Äquivalenz ($\neq$) zu der bei Äquivalenz ($=$)

$$\frac{\dot{n}_{\neq}}{\dot{n}_{=}} = \frac{(c^L - c^s)_{\neq}}{(c^L - c^s)_{=}}. \tag{54}$$

Wir haben die übersättigten $KClO_4$-Lösungen durch Zusammengeben von äquivalenten Mengen KOH und $HClO_4$ hergestellt und dann verschiedene Elektrolyte zugegeben, die entweder K^+- oder ClO_4^--Ionen enthalten. Dabei wurde die Summe

$$[K^+] + [ClO_4^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$$

konstant gehalten. Sodann wurde das Wachstum desselben Kristalls einmal in der Lösung mit äquvalenten und einmal in der mit nicht äquivalenten Ionenkonzentrationen gemessen. Die Sättigungskonzentrationen des $KClO_4$ in Gegenwart der Fremdelektrolyte wurden entweder der Literatur[16] entnommen, oder durch Leitfähigkeitsmessungen von uns bestimmt. In Tab. 2 sind die Meßergebnisse als Quotienten

$$Q = \left(\frac{\dot{n}}{c^L - c^s}\right)_{\neq} \Big/ \left(\frac{\dot{n}}{c^L - c^s}\right)_{=} \tag{55}$$

[16] A. Seidell, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", New York 1940.

Tabelle 2. *Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Wachstum von $KClO_4$-Kristallen in ungerührten wäßrigen Lösungen bei Abweichung von der Äquivalenz* (25 °C)

(Konzentrationen in 10^{-4} mol cm^{-3})

Lg. Nr.	$[KClO_4]$			$[KClO_4]^s$	$c^L - c^s$	Q
1	1,667	—	—	1,481	0,186	1,0
		$[KCl]$	$[NaClO_4]$			
2a	1,50	0,333	—	1,36	0,14	$1,0_2$
b	1,50	—	0,333	1,36	0,14	$1,0_0$
3a	1,333	0,667	—	1,24	0,093	$1,0_4$
b	1,333	—	0,667	1,24	0,093	$0,9_8$
		$[KOH]$	$[HClO_4]$			
4a	1,50	0,333	—	$1,33_3$	0,167	$0,8_6$
b	1,50	—	0,333	1,34	0,16	$1,0_2$
5a	1,333	0,667	—	$1,21_5$	0,118	$0,7_9$
b	1,333	—	0,667	1,22	0,113	$0,9_9$
		$[K_2SO_4]$	$[Ba(ClO_4)_2]$			
6a	1,50	0,167	—	$1,36_5$	0,135	$1,0_1$
b	1,50	—	0,167	$1,35_7$	0,143	$0,8_6$
7a	1,333	0,333	—	1,26	0,073	$1,0_4$
b	1,333	—	0,333	$1,22_8$	0,105	$0,7_4$
		$[K_3(FeCN)_6]$	$[La(ClO_4)_3]$			
8a	1,50	0,111	—	$1,36_5$	0,135	$0,9_2$
b	1,50	—	0,111	1,34	0,16	$0,8_4$
9a	1,333	0,222	—	$1,27_7$	0,056	$0,8_6$
b	1,333	—	0,222	1,23	0,103	$0,8_1$

zusammengestellt. Die Abweichung dieses Quotienten von 1 ist damit ein Maß für die Beeinflussung des Wachstums durch die Fremdionen.

Es zeigt sich in Übereinstimmung mit der Erfahrung in der Kolloidchemie, daß einwertige Fremdionen (mit Ausnahme der OH^--Ionen) und auch höherwertige Anionen nicht merklich an der Oberfläche adsorbiert werden, und daß die Wachstumsbeeinflussung dabei allein durch die Veränderung der Löslichkeit beschrieben werden kann. OH^--Ionen, sowie die höherwertigen Kationen werden dagegen offenbar bevorzugt adsorbiert, blockieren die Wachstumsstellen und machen dadurch die Einbaureaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Diese Hemmung fanden wir jedoch nur bei den Wachstumsversuchen, nicht aber bei der Auflösung der Kristalle. Diese Tatsache

unterstützt in bemerkenswerter Weise die Vorstellung, die man sich von der Rolle der Halbkristallagen beim Wachstumsvorgang macht.

Abgerundet wird das Bild durch Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit in gerührten Lösungen. Wir haben dazu den Quarzfaden, an dem die Kristalle aufgehängt wurden, an der senkrechten

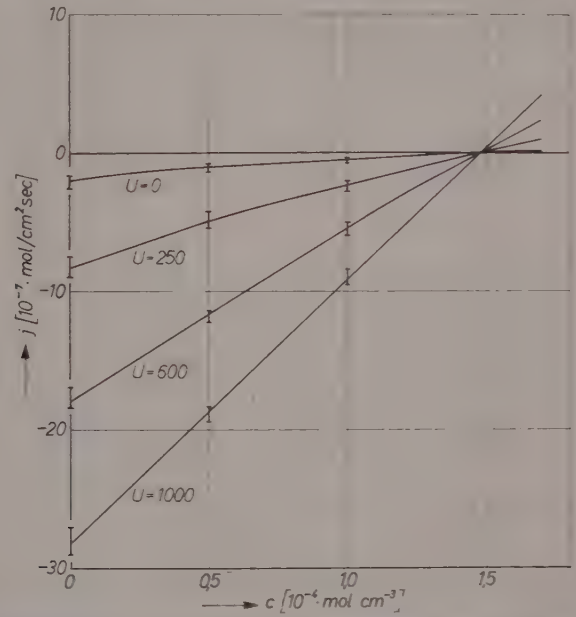


Abb. 4. Wachstum und Auflösung von $KClO_4$-Kristallen in wäßrigen $KClO_4$-Lösungen bei 25 °C bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten U [min^{-1}]

Achse eines Elektromotors befestigt, also den Kristall in der ruhenden Lösung gerührt. Die Umdrehungszahl wurde durch stroboskopische Messungen bestimmt.

In Abb. 4 ist das Wachstum und die Auflösung der Kristalle bei 25 °C aufgetragen, wobei als Parameter der Kurven die Rührgeschwindigkeit U (Umdrehungen min^{-1}) variiert wurde. Man sieht, daß die Kurven mit wachsender Rührgeschwindigkeit zunehmend steiler und zugleich gerader werden. Insbesondere ergibt sich dabei eindeutig eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Umdrehungszahl.

Zur Berechnung der Diffusionsschichtdicke δ betrachten wir den rotierenden Kristall als rotierenden Zylinder vom Radius $\varrho = l/2$ und machen den bekannten Ansatz[17]

$$Nu \infty Re^a \, Pr^b \tag{56}$$

Nu = NUSSELTsche Zahl = $\dfrac{|j|\varrho}{|c^L - c^s| D}$

Re = REYNOLDSche Zahl = $\dfrac{w\varrho}{\nu}$

Pr = PRANDTLsche Zahl = $\dfrac{\nu}{D}$

(SCHMIDTsche Zahl)

ν = Kinematische Zähigkeit in $cm^2 \, sec^{-1} \approx \eta/d^L$

w = Periphere Geschwindigkeit in $cm \, sec^{-1}$.

Durch Einsetzen der drei Ausdrücke in Gl. (56) erhalten wir

$$|j| = \text{const} \, w^a \, \varrho^{a-1} \, D^{1-b} \, \nu^{b-a} \, |c^L - c^s|. \tag{57}$$

Da wir im Experiment $a \approx 1$ fanden, folgt daraus

$$|j| = \text{const} \, w \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1-b} |c^L - c^s|. \tag{58}$$

Die Proportionalitätskonstante und der Exponent b müssen aus dem Experiment bestimmt werden. Nach VIELSTICH ergibt sich aus der Literatur für laminare Strömungen $b = 1/3$, während die Angaben für turbulente Strömungen nicht übereinstimmen, aber auch in der Nähe dieses Wertes liegen. Seither haben KING[18] sowie EISENBERG[19] et al. die Diffusionsschicht an rotierenden Zylinderelektroden untersucht. Während KING eine lineare Abhängigkeit von w fand, gibt EISENBERG eine nichtlineare Abhängigkeit an. Wir führen daher den Vergleich mit den Ergebnissen von KING durch.

---

[17] Vgl. etwa die zusammenfassende Darstellung von W. VIELSTICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 646.

[18] C. V. KING et al., J. electrochem. Soc. **100** (1953) 473, 580.

[19] M. EISENBERG et al., J. electrochem. Soc. **101** (1954) 306.

Da wir die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von D oder ν nicht gemessen haben, müssen wir die Potenz b aus der Temperaturabhängigkeit gewinnen. Aus unseren Messungen ergab sich

$$\left.\frac{d \ln |j|}{d\, 1/T}\right|_{U=1000} \approx -2{,}1\ (\pm 0{,}4) \cdot 10^3 . \tag{59}$$

Mit den Werten Gl. (52) und (53) erhalten wir also für $b \approx 1/3$ eine ausreichende Übereinstimmung. Wir berechnen nun die Proportionalitätskonstante aus den Werten von Abb. 4 zusammen mit

$$D \approx 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}}$$

$$\nu \approx 9 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}}$$

$$w = \frac{\pi l}{60}\, U\ \mathrm{cm\ sec^{-1}}$$

$$l = 7{,}9 \cdot 10^{-1}\ \mathrm{cm}\ \text{(experimenteller Wert)}$$

und erhalten

$$|j| \approx 2{,}7 \cdot 10^{-2}\, w \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} |c^L - c^s| \tag{60}$$

entsprechend $\delta_{U=1000} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ cm.

Zum Vergleich mit dem Ergebnis von King

$$|j| = 1 \cdot 10^{-2}\, w \left(\frac{D}{\nu}\right)^{0{,}33} c^L ; \Omega\, c^s = 0 \tag{61}$$

setzen wir die bei 25 °C geltenden Zahlenwerte für D und ν ein und erhalten aus Gl. (60)

$$|j|_{25°\mathrm{C}} \approx 4{,}3 \cdot 10^{-4}\, w\, |c^L - c^s| , \tag{62}$$

während sich aus Gl. (61)

$$|j|_{25°\mathrm{C}} \approx 5{,}8 \cdot 10^{-5}\, w\, c^L \tag{63}$$

ergibt. Man darf jedoch diesen Rechnungen nicht zuviel Gewicht beimessen, da die von uns durchgeführte Annäherung eines rotierenden Kristalls durch einen rotierenden Zylinder recht grob ist, und zudem bei der Rotation eines Kubus Wirbelströmungen auftreten und die Verhältnisse außerordentlich unübersichtlich machen.

Als wesentliches Ergebnis dieses Abschnittes bleibt hingegen der Befund, daß die Wachstumsgeschwindigkeit von $KClO_4$-Kristallen außerordentlich stark von der Rührung abhängt. Wir setzen also für

die folgenden Rechnungen voraus, daß das Wachstum dieser Kristalle entgegen dem Ergebnis früherer Vorversuche[1] praktisch diffusionsbestimmt ist[20].

3. Keimbildung in unterkühlten Elektrolytlösungen

Wir kehren nun zur eigentlichen Fragestellung zurück und behandeln die Keimbildung in unterkühlten Elektrolytlösungen.

In unserer Versuchsanordnung (Abb. 5) befindet sich eine gesättigte Elektrolytlösung in einer Blutzählkammer von 10^{-3} cm Tiefe, die auf einer wasserdurchflossenen Metalldose plan aufliegt. Die Dose D, und damit auch die Zählkammer, wird über eine Umlaufpumpe P und

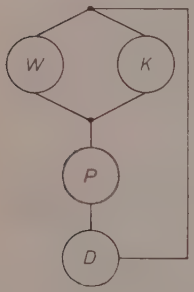


Abb. 5

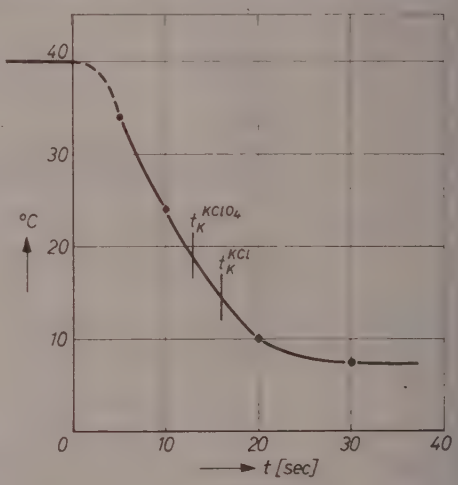


Abb. 6

Abb. 5. Prinzip der Versuchsanordnung (vgl. Abschnitt 3)

Abb. 6. Temperatur der Lösung als Funktion der Zeit

einem Wärmereservoir W auf der (Sättigungs-)Temperatur T_0 gehalten, zu Beginn des Versuches dieser Heizkreislauf unterbrochen und der Kühlkreislauf über einen Kühler K in Gang gesetzt. Die Temperatur der Metalldose, und damit auch der Lösung in der Zählkammer, sinkt innerhalb weniger Sekunden auf die Temperatur des Kühlers ab. Der Temperaturverlauf kann auf einem in die Dose eingesetzten Thermometer abgelesen werden; die Zählkammer ist nur 10^{-1} cm stark und folgt dieser Temperaturabnahme praktisch ohne Verzögerung.

[20] Zu demselben Ergebnis ist gleichzeitig mit uns auch A. E. Nielsen, J. physic. Chem. 65 (1961) 46 gelangt.

Die Zählkammer wird bei seitlich auffallendem Licht unter einem Stereomikroskop beobachtet, so der Zeitpunkt der Keimbildung gemessen, und nach Abschluß des Versuches die Zahl der gebildeten Kristalle unter einem Mikroskop bei Dunkelfeldbeleuchtung ausgezählt.

Das Wärmereservoir W wurde durch einen Umlaufthermostaten auf $T_0 = 313\,^\circ\mathrm{K}$ gehalten, im Kühler befand sich Eiswasser ($T \approx 275\,^\circ\mathrm{K}$). Die Abkühlung der Metalldose als Funktion der Zeit ist in Abb. 6 dargestellt.

Die $KClO_4$-Lösung wurde bei $313\,^\circ\mathrm{K}$ gesättigt, vom Bodenkörper getrennt und kurzzeitig bis nahe an den Siedepunkt erwärmt. Ein Tropfen dieser Lösung wurde mit einem erwärmten Glasstab in die Zählkammer überführt, der Kühlkreislauf geöffnet und die Zeit t_K bis zum Auftreten der Kristalle gemessen. Solange die Abkühlungsgeschwindigkeit genügend groß ist ($-dT/dt \gtrapprox 2\,^\circ\mathrm{sec}^{-1}$), ist dieser Zeitpunkt wohldefiniert. Bei kleineren Abkühlungsgeschwindigkeiten hingegen beobachtet man eine deutliche Verbreiterung der Keimbildungsperiode, da dann die vorzeitige heterogene Keimbildung an den Wänden merklich wird. Im ersteren Falle jedoch ist der Niederschlag praktisch monodispers und homogen über die Zählkammer verteilt (Abb. 7).

Dabei ergab sich für

$KClO_4$: $T_0 = 313\,^\circ\mathrm{K}$

$c_0 = 2{,}65 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\ cm^{-3}}$

$\frac{d \ln c^s}{dT} = 4{,}06 \cdot 10^{-2}\,^\circ\mathrm{K}^{-1}$

$-dT/dt = 1{,}5\,^\circ\mathrm{K\ sec^{-1}}$

$t_K = 13 \pm 1\ \mathrm{sec}$

also $T_K = 292\,^\circ\mathrm{K}$

und $c^s = 1{,}15 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{mol\ cm^{-3}}$

$V = 55\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$

$D \approx 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}}$

$Z_{\mathrm{exp}} = 2{,}0\ (\pm 0{,}5)\ 10^6\ \mathrm{Kristalle\ cm^{-3}}$.

Aus Gl. (18) ergibt sich mit den obigen Größen und den Grenzen Gl. (19)

$$5{,}1 \cdot 10^5 < Z_{\mathrm{ber}} < 3{,}3 \cdot 10^6.$$

Die Übereinstimmung ist angesichts der Näherungen in der Theorie gut. Mit der Abschätzung Gl. (28) dagegen erhält man mit $Z_{\mathrm{ber}} \approx 5{,}5 \cdot 10^6$ einen etwas zu hohen Wert.

Eine deutliche Erhöhung der Abkühlungsgeschwindigkeit läßt sich mit dieser einfachen Versuchsanordnung bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nicht erreichen. Man könnte zwar daran denken, statt des Kühlwassers Kohlensäure in die Dose einzublasen und damit den Temperaturabfall zu beschleunigen, jedoch erfolgt die Abkühlung dann so schnell, daß auch das Lösungsmittel zu gefrieren beginnt, bevor die Abkühlung zum Stillstand gekommen ist.

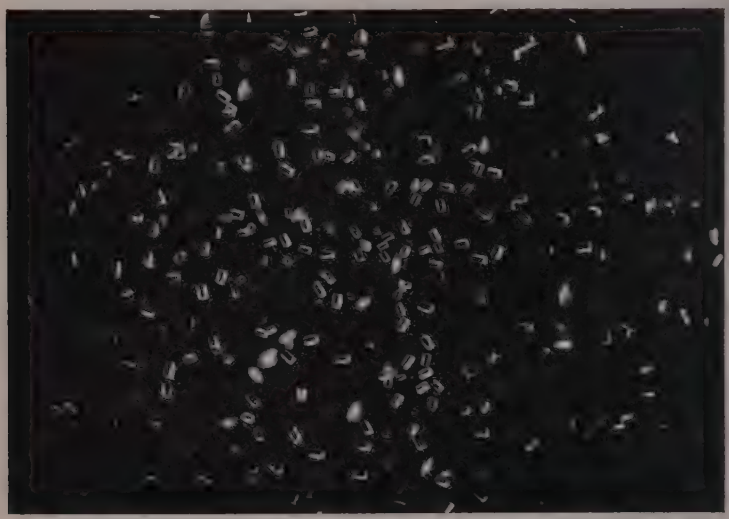


Abb. 7. Bild des $KClO_4$-Niederschlages (Länge der Kristalle etwa $3{,}5\ 10^{-3}$ cm)

Eine Erhöhung der Ausgangstemperatur ist insofern nicht sinnvoll, als mit zunehmender Temperatur auch die Verdunstung immer stärker ins Gewicht fällt und bei dem sehr kleinen Flüssigkeitsvolumen erhebliche Fehler verursacht.

Es ist daher interessanter, einen zweiten, wesentlich besser löslichen Elektrolyten zu wählen, also bei sonst gleichen Bedingungen c_0 zu variieren. Wir haben dazu das KCl gewählt, ohne jedoch auch hierbei das Wachstum zu untersuchen. Zudem ist zu beachten, daß die Theorie mit räumlichen Mittelwerten der Konzentration, also mit hinreichend vielen Kristallen pro Volumeneinheit rechnet. Je höher aber die Löslichkeit wird, desto kleiner wird bei gleichen Bildungsbedingungen die Zahl der ausfallenden Kristalle, und desto mehr entfernen wir uns von den Voraussetzungen der Rechnung.

Es ergab sich für

$$\begin{aligned} T_0 &= 313\,^\circ\mathrm{K} \\ c_0 &= 4{,}56 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ cm^{-3}} \\ \frac{d \ln c^s}{dT} &= 8{,}06 \cdot 10^{-3}\ ^\circ\mathrm{K^{-1}} \\ -dT/dt &\approx 1{,}3\,^\circ\mathrm{K\ sec^{-1}} \\ t_K &= 16 \pm 1\ \mathrm{sec} \end{aligned}$$

also $T_K = 288\,^\circ\mathrm{K}$

und

$$\begin{aligned} c^s &= 3{,}86 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\ cm^{-3}} \\ V &= 37{,}6\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}} \\ D &\approx 2{,}2 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm^2\ sec^{-1}} \\ Z_{\mathrm{exp}} &= 1{,}5\ (\pm\ 0{,}5) \cdot 10^5\ \mathrm{Kristalle\ cm^{-3}}, \end{aligned}$$

während sich aus Gl. (18) und (19)

$$6 \cdot 10^4 < Z_{\mathrm{ber}} < 3{,}8 \cdot 10^5,$$

berechnen. Auch hier ergibt sich also eine gute Übereinstimmung.

Bei der Übertragung der Theorie auf feste Lösungen muß man beachten, daß dort der Zeitpunkt der Keimbildung nicht mehr eindeutig ermittelt werden kann. Zudem ist dort auch die Gültigkeit der Keimbildungstheorie fraglich, da noch nicht gesichert ist, ob sich in festen Lösungen die Keime der neuen Phase schon in der endgültigen Zusammensetzung bilden, oder nicht vielmehr in Zwischenzuständen, die sich dann in einem sekundären Prozeß in die Gleichgewichtszusammensetzung umwandeln. Dazu kommt, daß man bei festen Lösungen im allgemeinen höhere Molenbrüche des gelösten Stoffes findet als in wäßrigen Elektrolytlösungen. Diese Schwierigkeit wird jedoch dadurch weitgehend aufgehoben, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit bei der üblichen Abschreckung sehr viel größer ist. Trotz dieser Vorbehalte ist es interessant, die Theorie nun auch mit Experimenten an festen Lösungen zu vergleichen, wobei die Versuchsanordnung sinngemäß zu modifizieren ist. Man könnte etwa daran denken, dünne Scheibchen der Legierung auf elektrisch geheizten Platten zu erwärmen und dann durch Kontakt mit massiven kalten Metallplatten definiert und rasch zu unterkühlen.

Versuche dieser Art sind vorgesehen.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner danken wir für wertvolle Unterstützung und kritische Diskussionen, Frau H. Winkler für ihre Hilfe bei den Experimenten.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 116 122 (1961)

Some Measurements of the Dielectric Constant and Dielectric Loss of Glycerol

By

A. R. Tourky, H. A. Rizk and I. M. Elanwar

National Research Centre, Cairo, U.A.R.

With 4 figures

(Received April 25, 1961)

Abstract

$_m'\varepsilon$. or $_m''\varepsilon$. of glycerol falls within the frequency band 10^5—10^7 cycles/sec., if the temperature range is from —19° to 0°C.; and the Kirkwood-Fuoss function seems as a good fit for the absorption bands at temperatures not lower than —5°C. At lower frequencies the loss due to the direct current conduction, which is present at all temperatures, predominates over the Debye loss if the temperature is higher than 20°C. The average values of the relaxation time at the temperatures —19°, —10°, and 0°C. are 15.98, 7.96, and $3.18 \cdot 10^{-8}$ sec. respectively; and the activation entropy and enthalpy for dielectric relaxation within this temperature range are 21.80 e.u. and 11.98 Kcal./mole respectively.

Introduction

According to different authors[1-7] the static dielectric constant of glycerol is 42.5 at 25°C. It was found to increase with increase of pressure[3], and to be unaffected by the intensity of the applied field[8]. Investigating the behaviour of the dielectric loss of glycerol, Morgan[9] observed that the absorption curves showed sharper and higher maxi-

[1] G. Åkerlöf, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4125.
[2] P. S. Albright, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2089.
[3] W. E. Danforth, Physic. Rev. **38** (1931) 1224.
[4] W. Graffunder, Ann. Physik **70** (1923) 225.
[5] P. Girards, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 763.
[6] M. Jezewaki, J. Physique Radium **3** (1922) 293.
[7] E. Keutner, Ann. Physik **27** (1936) 29.
[8] J. Malsch, Ann. Physik **84** (1927) 841.
[9] S. O. Morgan, Trans. Amer. electrochem. Soc. **65** (1934) 109.

ma as the temperature decreased, and DAVIDSON and COLE[10] forwarded an evidence for a dispersion of the order of 1% of the static dielectric constant at frequencies higher than $5 \cdot 10^6$ cycles/sec., i.e. h.f. effect, over the temperature range $-40°$ to $-75°$C. The latter authors did not ascribe the deviation of the COLE-COLE formula[11] in this case to the occurrence of the slight additional dispersion-absorption, but to account for the asymmetric features in the ε'' band they proposed another empirical formula[10].

In connection with the dielectric properties of glycerol it seemed worthwhile to make an experimental investigation of the dielectric constant and loss in a frequency band from 10^5 to 10^7 cycles/sec. at various temperatures.

Experimental

Chemically pure glycerol was warmed to 90°C. while a stream of dry air was passed through it, then dried in thin layers over phosphoric oxide in a vacuum desiccator and finally fractionally distilled under vacuum. The sample obtained had the following constants: $d_4^{20} = 1.26105$ (gm./cm.^{3}); $\varepsilon^{20} = 43.0$; $n_D^{20} = 1.4729$.

The dielectric constant and loss were measured by utilising a dielectric test set of the form described in a previous investigation[12]; and the constancy of temperature in the range $-19°$ to $+50°$C. was $\pm 0.05°$C.

Results and Discussion

The variation with decreasing temperature of the dielectric constant of glycerol, at a frequency of $1.85 \cdot 10^6$ cycles/sec. (Fig. 1a), signifies that the molecules begin at some stage to lag behind the field oscillations. Before this stage the decrease of temperature results as usual in an increase of the dielectric constant, which may be attributed to the combination of the increase in density, decrease in kinetic energy, and acquisition of a more viscous structure. After this stage only those dipoles which have sufficient rotational energy to allow frequency passage over energy barriers can change their directions of equilibria and thus contribute to the deformation polarization. The number of

[10] D. W. DAVIDSON and R. H. COLE, J. chem. Physics **18** (1950) 1417; **19** (1951) 1484.

[11] K. S. COLE and R. H. COLE, J. chem. Physics **9** (1941) 341.

[12] A. R. TOURKY, H. A. RIZK and Y. M. GIRGIS, J. physic. Chem. **64** (1960) 565.

such dipoles evidently decreases with decreasing temperature so that the dielectric constant decreases. At frequencies other than $1.85 \cdot 10^6$ cycles/sec. similar ε' vs. $t°$ curves are produced (Fig. 1b), from which it will be seen that the decrease of frequency is accompanied by an increase in the value of ${}_m'\varepsilon$ with shift to lower temperatures. This is because the dipoles can, at lower frequencies, follow the alternations of the applied field to a greater extent so that the lag will appear later.

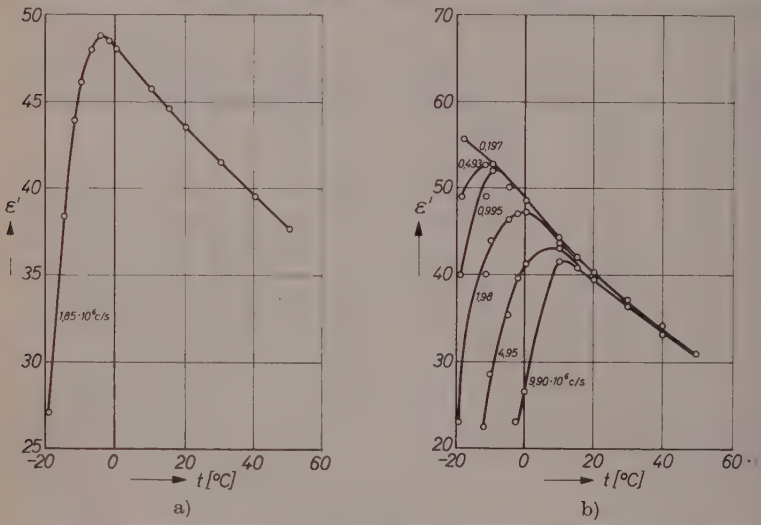


Fig. 1. Variation with temperature of the dielectric constant of glycerol at different frequencies

Similarly the variation with temperature of the dielectric loss at different frequencies (Fig. 2) indicates that the decrease of frequency shifts the temperature at which the loss is maximum to lower values and the peak to higher values. The values of ${}_m'\varepsilon$, ${}_m''\varepsilon$, and the corresponding temperatures at the various frequencies are given in the following table:

Table 1

f (cycles/sec.)	${}_m'\varepsilon$.	$t°$C.	${}_m''\varepsilon$.	t °C.
$4.93 \cdot 10^5$	52.74	−12.5	—	—
$9.95 \cdot 10^5$	52.21	−10.0	—	—
$1.98 \cdot 10^6$	48.72	− 5.0	16.42	−10.0
$4.95 \cdot 10^6$	43.33	+ 7.5	13.25	0
$9.90 \cdot 10^6$	41.64	+10.0	9.31	+ 2.5

The variation with frequency of ε' and ε'' at different temperatures is shown in Fig. 3 and 4, from which it will be seen that at the temperatures $-19°$, $-10°$, and $0°$C. the dispersion-absorption band appears within the frequency range 10^5 to 10^7 cycles/sec., that the lower the temperature the earlier the occurrence of the band, and that at temperatures higher than $0°$C. the band seems, because of the increased freedom of dipole rotation, to occur at frequencies higher than 10^7 cycles/sec. The critical frequencies at the temperatures $-19°$, $-10°$, and $0°$C. and the corresponding maximum values of the measured dielectric loss are:

$t°$C.	f (cycles/sec.)	${}_m\varepsilon''$
-19	$9.95 \cdot 10^5$	18.43
-10	$1.98 \cdot 10^6$	16.35
0	$4.95 \cdot 10^6$	13.21

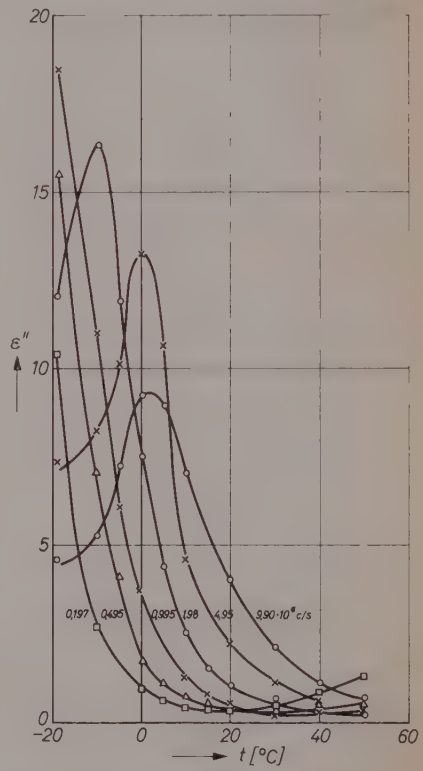


Fig. 2. Variation with temperature of ε'' at different frequencies

The increase of temperature usual, in from $-19°$ to $0°$C. results, as a decrease in ${}_m\varepsilon''$, and an increase in f_m. The first phenomenon may be accounted for by the inverse dependence of the area under the ε'' vs. $\log_{10} f$ curve upon absolute temperature since this area is generally proportional to the dispersion of the dielectric constant, and the second phenomenon is due to the lesser restriction of motional freedom caused by the decrease in viscosity.

The Kirkwood-Fuoss function[13] gives at the temperatures $-19°$ and $-10°$C. the values 0.69 and 0.64 respectively for the parameter β.

[13] J. G. Kirkwood and R. M. Fuoss, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 385.

These values are evidently higher than 0.5 and near to one another so that this function cannot be considered as a good fit for the absorption curves in the case of glycerol at these temperatures. On the other hand, the Cole-Cole function[11] gives for the parameter h the values 0.18 and

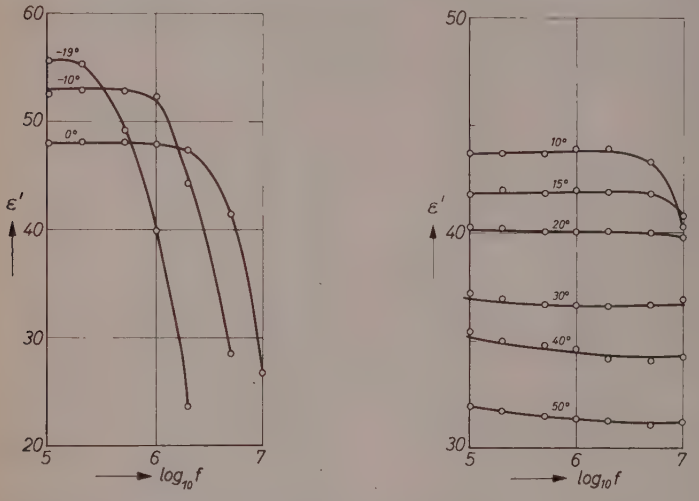


Fig. 3. Variation with frequency of ε' at different temperatures

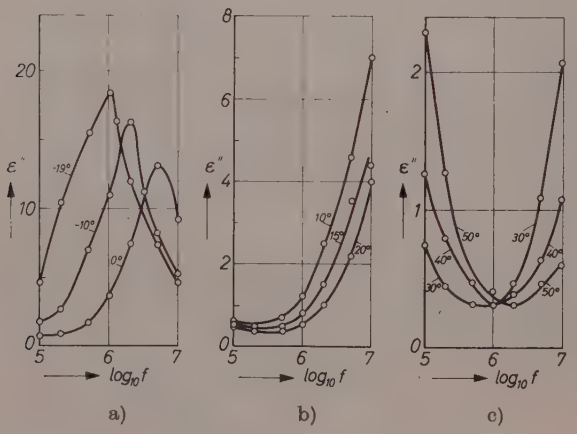


Fig. 4. Variation with frequency of ε'' at different temperatures

0.25 at these temperatures respectively. The former function, however, gives at the temperature $-5\,^{\circ}$C., when the distribution of relaxation times is most likely wider than at lower temperatures, a value of β lower than 0.5, namely, 0.32. KIRKWOOD-FUOSS function can therefore be regarded as a good representation of the absorption curves in the case of glycerol, only at temperatures not lower than $-5\,^{\circ}$C. The distribution of relaxation times in glycerol is known[9] to be due to the hydrogen bonding present.

The average values of the relaxation time τ obtained from the relation $2\,\pi\tau f_{m'} = 1$ are 15.98, 7.96, and $3.18 \cdot 10^{-8}$ sec. at the temperatures $-19\,^{\circ}$, $10\,^{\circ}$, and $0\,^{\circ}$C. respectively. The activation entropy and enthalpy for dielectric relaxation as approximately calculated from the familiar rate equation[14–16] are 21.8 e.u. and 11.98 Kcal./mole respectively.

The absence of negative entropy change in this case may indicate that the rate determining factor in the relaxation process is not the displacement of the dipoles which possess a particular vibrational configuration. It means in the first place that the activated molecule is in a state of less order than in the initial stage, e.g., it occupies more volume in the potential col through which it can go. A simple qualitative picture may be proposed. In this, molecules in the neighborhood of the one rotating should pack themselves together in order to allow the movement of the central molecule. Under such conditions the total decrease in entropy of these neighbors might be smaller than the increase in entropy of the rotating molecule so that the process as a whole would be accompanied by an entropy increase. The high value of activation enthalpy and the large relaxation times are due to the restriction to orientation partly caused by the present hydrogen bonding action.

At temperatures higher than $20\,^{\circ}$C. and for lower frequencies the energy dissipation (Fig. 4c) due to d.c. conductance, which is present at all temperatures, predominates over that due to loss conductance. The decrease of ε'' with increase of frequency is not in proportion to f^{-1} as required by a direct current conduction, and the DEBYE-type

---

[14] H. EYRING, J. chem. Physics **4** (1936) 283.

[15] H. C. FRANK, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1634.

[16] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, Theory of rate processes. McGraw Hill, New York 1941, pp. 544—551.

mechanism begins to be more predominant at a frequency which, because of the increase of freedom of rotation, is higher the higher the temperature. The values of the specific a.c. conductance, K', of glycerol at the temperatures 30°, 40°, and 50°C. as calculated from the total measured loss at the different frequencies are given below:

f (cycles/sec.) $\cdot 10^{-5}$	K' (ohm.$^{-1}$cm.$^{-1}$) $\cdot 10^{8}$		
	30°	40°	50°
0.98	3.48	6.86	12.47
1.97	4.86	8.65	13.89
4.93	8.49	12.87	13.97
9.95	16.58	18.79	22.11

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 123–129 (1961)

Comments on the Calculation of the Liquidus Line in Binary Systems with an Intermediate Compound

By

J. Brynestad

The Norwegian Advanced Teachers' College (Norges Lærerhøgskole)
Trondheim, Norway

(Received April 26, 1961)

An alternative procedure of calculating the liquidus line of an intermediate compound in a binary system is presented. This method renders the calculations simpler than the usual treatment as presented in textbooks on thermodynamics.

I. Introduction

It is well known that if the two components in a binary system form a chemical compound, the phase diagram will show a maximum at the stoichiometric composition of the compound. The maximum will be more or less sharp depending upon the extent of dissociation of the compound on melting. It was suggested by Bancroft[1] that the extent of dissociation of the compound into its constituents could be estimated from the flattening, and a method has been deduced by Kremann[2] and van Laar[3] which is presented in a number of textbooks on thermodynamics[4,5]. This method has proved useful in a number of

[1] W. D. Bancroft, J. physic. Chem. **2** (1898) 143, 245; **3** (1899) 144.

[2] R. Kremann, Monatshefte **25** (1904) 1216.

[3] J. J. Van Laar, Z. physik. Chem. **63** (1908) 216.

[4] S. Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", pp. 747–749; D. van Nostrand Co., Inc., New York 1940.

[5] S. T. Bowden, "The Phase Rule and Phase Reactions", pp. 154–159, MacMillan and Co., Ltd., London, 1945.

cases. Recently a number of authors[6,7,8] have employed this procedure on the crylolite peak in the sodium fluoride—aluminum fluoride system in order to obtain the most likely dissociation products of the cryolite anion and also the degree of dissociation.

This usual way of treatment is, in principle, as follows:

Suppose the compound AB dissociates according to a scheme

$$AB = A + B$$

with the degree of dissociation equal to α at the melting point T_f of AB, then the mole fractions of AB, A and B in the liquid are $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, $\alpha/(1+\alpha)$ and $\alpha/(1+\alpha)$ respectively. Assuming the liquid system to be an ideal mixture of A, B and AB, the law of mass action requires that

$$K(T_f) = \frac{X_A X_B}{X_{AB}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} . \qquad (1)$$

If a mixture with *weighed-in* mole fractions N_A and N_{AB} is considered, the degree of dissociation of AB will be reduced to α_i, and the law of mass action gives

$$K(T) = \frac{\alpha_i N_{AB} (N_A + \alpha_i N_{AB})}{N_{AB} (1-\alpha_i) (1+\alpha_i N_{AB})} . \qquad (2)$$

Still assuming the mixture to be ideal and also assuming

$$\Delta C_p = C_p(l) - C_p(s) = 0 \quad \text{for } AB,$$

the following equation will be valid:

$$\ln X_{AB} = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \qquad (3)$$

where T is the actual freezing point for the given solution, and T_0 is the hypothetical melting point of AB, i.e. the melting point it would have if it could melt without dissociation. ΔH_f is the molar heat of fusion for AB. On the assumption that the heat of dissociation of AB is zero, the degree of dissociation will have no influence upon this heat of

[6] K. GRJOTHEIM, "Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis", Kgl. Norske Vidensk. Selskabs Skrifter 1956, Nr. 5.

[7] M. ROLIN, Bull. Soc. Chim. France **81** (1960) 671.

[8] P.A. FOSTER JR. and W. B. FRANK, J. electrochem. Soc. **107** (1960) 997.

fusion. X_{AB}, the actual mole fraction of AB in the mixture at equilibrium, can be expressed by (4)

$$X_{AB} = \frac{N_{AB}(1-\alpha_i)}{1+\alpha_i N_{AB}}. \tag{4}$$

These relationships can then be used to calculate the liquidus line, provided ΔH_f is known, as follows: A value for α is assumed and from Eq. (1) the corresponding equilibrium constant $K(T_f)$ is calculated; X_{AB}, which is $(1-\alpha)/(1+\alpha)$, is then inserted in Eq. (3) and the appropriate T_0 determined. Since the assumption is made that the heat of dissociation of AB is zero, the equilibrium constant $K(T)$ will be independent of temperature, $[K(T) = K(T_f) = K]$ thus α_i can be calculated from Eq. (2) for different compositions. The corresponding value of X_{AB} is then obtained from Eq. (4), and by means of Eq. (3) the freezing points T can be calculated. By a trial and error method, one should arrive at a choice of α which will give calculated freezing points that agree with the observed ones within the limits of error given by the various approximations, providing the correct dissociation scheme has been chosen at the outset.

In these calculations it is assumed that the heat of dissociation of the compound AB is zero, rendering the dissociation constant independent of temperature. (This assumption is also involved in other parts of the argument). This assumption will certainly not be valid generally. If, however, the heat of dissociation of the compound should be taken into consideration, the calculations above would be rather laborious. Moreover, if the dissociation scheme is not a simple one, Eq. (2) may often acquire a complicated form with respect to the varaible α_i. [See for example (6)].

Obviously, the aim of the procedure is to get corresponding values of the temperature T and the weighed-in composition, which is accomplished, in this case, by introducing an extra variable α_i. This is in fact a rather restricted way of treatment. In the following sections a more flexible procedure will be presented.

II. General Equations for Phase Equilibria

Consider a pure, solid compound C in thermodynamic equilibrium with a liquid phase (= the melt). The compound C may thereby take

part in one or more chemical equilibria, all of which may be expressed in the following way:

$$\mathrm{C}\,(s) + \sum_{i=1}^{N_1} \nu_i \mathrm{D}_i = \sum_{j=1}^{N_2} \nu_j \mathrm{D}_j \tag{5a}$$

with the equilibrium constant at the temperature T

$$\frac{\prod_{j=1}^{N_2} a_{D_j}^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{N_1} a_{D_i}^{\nu_i}} = K(T). \tag{5}$$

(The reference states for the constituents in question may be chosen in any suitable way. In this case, the reference state selected for the solid compound C is the pure, solid C.)

For each chemical equilibrium in which C(s) (formally) participates one gets an equation as Eq. (5).

On integrating the VAN'T HOFF's equation

$$d \ln K(T) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\, dT$$

(ΔH° = standard enthalpy of the chemical reaction in question) one gets

$$\ln K(T) = \frac{1}{R} \int_{T_r}^{T} \frac{\Delta H^\circ}{T^2}\, dT + \ln K(T_r) \tag{6a}$$

where T_r is a reference temperature, suitably chosen. If ΔH° can be considered constant over the actual temperature interval, one gets

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right) + \ln K(T_r). \tag{6}$$

III. Proposed Method for Calculating the Degree of Dissociation and the Liquidus Line of the Compound *AB*

As before, assume that the compound *AB in the melt* dissociates according to the scheme,

$$\mathrm{I}: \quad AB = A + B$$

and that the melt is an ideal one. Thus,

$$\frac{X_A \cdot X_B}{X_{AB}} = K_I(T) \tag{7a}$$

and from Eq. (6), it follows that

$$\ln K_I(T) = -\frac{\Delta H_I^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right) + \ln K_I(T_f) \tag{7b}$$

assuming ΔH_I° to be independent of temperature, and choosing $T_r = T_f$ = the melting point of AB.

When the pure, solid compound AB is in thermodynamic equilibrium with the melt consisting of the molecules A, B and AB, it formally participates in two chemical equilibria:

$$\text{II:} \quad AB(s) = AB \quad \text{(in the melt)}$$

and

$$\text{III:} \quad AB(s) = A + B \quad \text{(in the melt)}$$

with the equilibrium constants

$$X_{AB} = K_{II}(T) \tag{8a}$$

and

$$X_A \cdot X_B = K_{III}(T) \tag{9a}$$

respectively. Assuming ΔH_{II}° and ΔH_{III}° to be independent of temperature, and choosing $T_r = T_f$,

$$\ln K_{II}(T) = -\frac{\Delta H_{II}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right) + \ln K_{II}(T_f) \tag{8b}$$

and

$$\ln K_{III}(T) = -\frac{\Delta H_{III}^\circ}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right) + \ln K_{III}(T_f) \tag{9b}$$

respectively, again from Eq. (6). [(Note that $K_I T) = K_{III}(T)/K_{II}(T)$].

The relation between the mole fractions according to Eq. (10) also exists,

$$X_A + X_B + X_{AB} = 1. \tag{10}$$

The calculations may now be performed as follows:

For $T = T_f$ a value α is assumed, and the corresponding mole fractions are found [$X_A(T_f) = X_B(T_f) = \alpha/(1 + \alpha)$ and $X_{AB}(T_f) = (1 - \alpha)/(1 + \alpha)$], then $K_I(T_f)$ can be calculated from Eq. (7a), and $K_{II}(T_f)$ is equal to $X_{AB}(T_f)$ according to Eq. (8a).

If now, in addition, the heat of dissociation of AB in the melt is assumed to be zero, i.e. that $\Delta H_{\mathrm{I}}^{\circ} = 0$, then $\Delta H_{\mathrm{II}}^{\circ} = \Delta H_{\mathrm{III}}^{\circ} = \Delta H_f =$ the heat of fusion of AB, and $K_{\mathrm{I}}(T) = K_{\mathrm{I}}(T_f) = K_{\mathrm{I}}$, i.e. independent of temperature.

Now it should be recognized, that if the mole fractions X_A, X_B and X_{AB} are known, the weighed-in mole fractions are also determined. If for example, the system is considered made up from A and B, the following relations are valid:

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{1-X_B}{1+X_{AB}} \\ N_B &= \frac{1-X_A}{1+X_{AB}} = 1 - N_A \end{aligned} \tag{11}$$

where N_A and N_B denote the weighed-in mole fractions of A and B respectively.

The simplest way of calculating the corresponding values of T and the weighed-in mole fractions is, in this particular case, to choose X_A or X_B as a parameter.

For a fixed value of X_A the corresponding values of X_{AB} and X_B are found from the Eq.s (7a) and (10):

$$\begin{aligned} X_{AB} &= \frac{1-X_A}{1+\dfrac{K_{\mathrm{I}}}{X_A}} \\ X_B &= 1 - X_A - X_{AB} \,. \end{aligned}$$

The temperature T is then easily calculated from Eq. (8b), $K_{\mathrm{II}}(T)$ being equal to X_{AB} according to Eq. (8a), and the corresponding weighed-in mole fractions N_A and N_B are found from Eq. (10).

By trial and error one arrives at a choice of x that gives the best possible agreement with the liquidus line within the limits of error given by the various approximations.

If the heat of dissociation of the compound AB in the melt is *not* zero, the calculations may be performed in the following way:

Suppose the heat of dissociation $\Delta H_{\mathrm{I}}^{\circ}$ for AB is known, and also the experimental heat of fusion ΔH_f for AB. Then:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\mathrm{II}}^{\circ} &= \Delta H_f - \alpha \Delta \mathrm{H}_{\mathrm{I}}^{\circ} \\ \Delta H_{\mathrm{III}}^{\circ} &= \Delta H_f + (1-\alpha)\, \Delta H_{\mathrm{I}}^{\circ} \end{aligned} \tag{12}$$

where α, as before, is the degree of dissociation for AB in the melt at $T = T_f$.

For $T = T_f$ a value of α is chosen and the corresponding values of $X_A(T_f) = X_B(T_f) = \alpha/(1 + \alpha)$ and $X_{AB} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha)$ are found. The corresponding values for $\Delta H_{\mathrm{II}}^\circ$ and $\Delta H_{\mathrm{III}}^\circ$ are determined from Eq. (12), and $K_{\mathrm{II}}(T_f)$ and $K_{\mathrm{III}}(T_f)$ from Eq. (8a) and Eq. (9a) respectively.

Here the simplest way of calculation is to choose T as a parameter. For a fixed value of T, $K_{\mathrm{II}}(T)$ and $K_{\mathrm{III}}(T)$ are found from Eq. (8b) and Eq. (9b) respectively. From the Eq.s (8a), (9a), and (10) the corresponding values of X_A, X_B, and X_{AB} can be calculated,

$$X_{AB} = K_{\mathrm{II}}(T)$$

$$X_A = \frac{1-K_{\mathrm{II}}(T)}{2} \pm \sqrt{\frac{(1-K_{\mathrm{II}}(T))^2}{4} - K_{\mathrm{III}}(T)}$$

$$X_B = \frac{1-K_{\mathrm{II}}(T)}{2} \mp \sqrt{\frac{(1-K_{\mathrm{II}}(T))^2}{4} - K_{\mathrm{III}}(T)}.$$

Then the corresponding weighed-in mole fractions N_A and N_B can be determined from Eq. (11). The calculations then proceed as described above.

The proposed method would be preferred to that described in the literature, especially for more complicated dissociation schemes. For the practical use of this method it is important, in each particular case, to select with care that parameter which makes the calculations as simple as possible.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. Bd. 30, S. 130—136 (1961)

Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO_2 in wäßriger Lösung

Von

M. Eigen, K. Kustin und G. Maass

Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 28. April 1961)

Mit Hilfe von Relaxationsmessungen wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Hydratation von SO_2 und Dehydratation von H_2SO_3 in wäßriger Lösung bestimmt. Die gesamte Gleichgewichtseinstellung erfolgt in Zeiten $< 10^{-6}$ sec (je nach Konzentration von H^+ und HSO_3^-). Für die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion

$$H^+ + HSO_3^- \underset{k_{31}'}{\overset{k_{13}'}{\rightleftharpoons}} SO_2 + H_2O$$

ergeben sich bei 20 °C und der Ionenstärke $\mu \approx 0{,}1$ die Werte

$$k_{13}' = 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{31}' = 3{,}4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}.$$

Die Umwandlungen erfolgen um mehrere Größenordnungen schneller als die analogen Reaktionen im System CO_2—H_2O.

Es ist bekannt, daß die Hydratation von Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung sehr schnell erfolgt[1]. Ihre Geschwindigkeit läßt sich nicht mehr — wie beim System CO_2—H_2O — mit Hilfe von Strömungsmethoden erfassen[2]. Das bedeutet, daß sich das Gleichgewicht in Zeiten $< 10^{-3}$ sec bereits vollständig einstellt. In der vorliegenden Mitteilung soll über Relaxationsmessungen berichtet werden, mit deren Hilfe die Geschwindigkeitskonstanten der Hydratation und Dehydratation von SO_2 bestimmt werden konnten.

[1] F. J. W. Roughton, in "Technique of Organic Chemistry", Vol. VIII. Herausg. von A. Weissberger. New York 1953.

[2] G. v. Bünau und M. Eigen, Z. physik. Chem. Neue Folge (in Vorbereitung).

Das Reaktionsschema läßt sich allgemein folgendermaßen formulieren

$$\begin{array}{ccc} (1) \quad H^+ + HSO_3^- & \rightleftharpoons & H_2SO_3 \quad (2) \\ & \searrow \quad \swarrow & \\ & SO_2 + H_2O & \\ & (3) & \end{array} \qquad (A)$$

(vgl. hierzu Zit.[3]).

Die protolytische Umwandlung (1) → (2) ist nach unseren Kenntnissen — gewonnen an einer Vielzahl analoger Systeme wie H_2CO_3, HSO_4^- usw. — als ein sehr schneller, „diffusionsbestimmter" Vorgang mit $k_{12} \approx 5 \cdot 10^{10}\,\mathrm{M^{-1}\,sec^{-1}}$ aufzufassen. Die Gleichgewichtseinstellung mit dem Zustande (3) (Hydratation) sollte dagegen langsamer erfolgen. Unter dieser Voraussetzung ist das System SO_2–H_2O — analog dem System CO_2–H_2O — durch die beiden Relaxationszeiten

$$\tau_{\mathrm{I}} = [k_{12}\,(c_{H^+} + c_{HSO_3^-}) + k_{21}]^{-1} \qquad (1)$$

und

$$\tau_{\mathrm{II}} = \left[\frac{k_{13}K_{12} + k_{23}}{1 + K_{12}/(c_{H^+} + c_{HSO_3^-})} + k_{31} + k_{32}\right]^{-1} \qquad (2)$$

gekennzeichnet.

Nach den in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstanten[4a, 4b]

$$K = \frac{[H^+]\,[HSO_3^-]}{[H_2SO_3] + [SO_2]} = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$$

und

$$K_{12} = \frac{[H^+]\,[HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} \approx 0{,}35, \qquad K_{23} = \frac{[H_2SO_3]}{[SO_2]} \approx 5 \cdot 10^{-2}$$

bzw.

$$K_{13} = \frac{[H^+]\,[HSO_3^-]}{[SO_2]} \approx 1{,}60 \cdot 10^{-2}$$

gilt: $[H_2SO_3] \ll [SO_2]$, sowie — bei allen im Hinblick auf die begrenzte Löslichkeit von SO_2 praktisch erreichbaren Konzentrationen ($pH > 1$) — $[H_2SO_3] \ll [HSO_3^-]$*. Dadurch vereinfacht sich die Beziehung (2) zu

$$\tau_{\mathrm{II}} = [(k_{13} + k_{23}/K_{12}) \cdot (c_{H^+} + c_{HSO_3^-}) + k_{31} + k_{32}]^{-1}. \qquad (3)$$

[3] M. Eigen, K. Kustin und R. Munson, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

[4a] I. M. Kolthoff, Chem. Weekbl. **16** (1918) 1154.

[4b] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach and L. G. Sillén, "Stability Constants", Part I, London 1957.

* Diese Beziehung (bestätigt durch spektroskopische Befunde[5,6]) dürfte immer erfüllt sein, obwohl die numerischen Werte der Gleichgewichtskonstanten (K_{12}, K_{23} bzw. K_{13}) noch relativ unsicher sind. Zur Auswertung der Meßergebnisse

Weiterhin ist dann wegen der geringen Besetzung des Zustandes (2) τ_I nicht mehr bestimmbar (zu kleiner Relaxationsbetrag) und somit τ_{II} die allein meßbare Zeitkonstante.

Eine Entscheidung darüber, ob die Reaktion auf dem direkten Wege (1) $\rightarrow$ (3): Anlagerung von H^+ an $-OH$ unter Bildung des Zwischenzustandes $-O\begin{smallmatrix}H^+\\H\end{smallmatrix}$ oder auf dem Umwege (1) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3) (Anlagerung von H^+ an $-O^-$ mit anschließender Umlagerung an benachbarte $-OH$-Gruppe) erfolgt, kann aus der Konzentrationsabhängigkeit von τ nicht erhalten werden. Wie beim System CO_2–H_2O sind auch hier — wegen der schnellen Gleichgewichtseinstellung der Stufe (1) $\rightarrow$ (2) — beide Mechanismen prinzipiell nicht unterscheidbar. Die für CO_2 in der Literatur angegebenen Werte (k_{23}' und k_{32}', vgl. Gl. 4 und Tab. 1) sind durchweg so interpretiert, als verlaufe die Reaktion allein nach dem Schema (1) $\rightarrow$ (2) $\rightarrow$ (3). Eine solche Interpretation ist jedoch nur formaler Natur; eine Analyse des molekularen Mechanismus spricht sowohl bei CO_2 als auch bei SO_2 vielmehr dafür, daß die Reaktion von (2) nach (3) immer unter Protonenabspaltung erfolgt, wobei lediglich eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß durch Protonenverschiebungen (evtl. über benachbarte H_2O-Molekeln) der Zustand (3) erreicht wird, bevor die abgespaltene Protonenladung* sich bis auf den mittleren Ionenabstand entfernt hat. Es ist im vorliegenden Fall sinnvoller, als Geschwindigkeitskonstanten die Effektivwerte:

$$k_{13}' = k_{13} + k_{23}/K_{12} \tag{4a}$$

und

$$k_{31}' = k_{31} + k_{32} \tag{4b}$$

anzugeben, zu deren Bestimmung aus τ_{II} es lediglich einer Kenntnis der Bruttogleichgewichtskonstante K bedarf.

---

und Bestimmung der Bruttogeschwindigkeitskonstanten (k_{13}' und k_{31}', Näheres siehe Gl. 4a, b) wird lediglich von der oben genannten Beziehung (Ungleichung) Gebrauch gemacht, bei allen weitergehenden Betrachtungen jedoch auch von den numerischen Werten der Gleichgewichtskonstanten. Auf Grund der bei den vorliegenden Messungen herrschenden Bedingungen brauchen weitere Gleichgewichte, wie sie von Simon und Mitarbeitern[6] angegeben wurden, nicht berücksichtigt zu werden.

* Auf Grund des anomalen H^+-Wanderungsmechanismus entfernt sich nicht das individuelle Proton, sondern nur der Zustand „H^+".

[5] P. Fadda, Nuovo cimento (N. S.) **9** (1932) 168.

[6] A. Simon und K. Waldmann, Z. anorg. Chem. **283** (1956) 359.

Da aus Experimenten im Strömungsrohr[2] bekannt war, daß sich das Gleichgewicht schneller als in 10^{-3} sec ($\tau_{II} < 1$ msec) einstellt, wurden zunächst Messungen mit Hilfe eines Temperatursprung-Relaxationsverfahrens (Näheres siehe Zit. [7]) im Zeitbereich zwischen 10^{-1} und 10^{-6} sec vorgenommen.

Bei den Messungen wurde in eine 0,05 m Na_2SO_3-Lösung (bereitet aus p.a. Na-Sulfit der Fa. Riedel-de Haen und bidestilliertem Wasser) solange (gereinigtes) SO_2 eingeleitet, bis sich ein pH-Wert von 5 einstellte. Unter diesen Bedingungen wirkt sich eine durch den Temperatursprung hervorgerufene Gleichgewichtsänderung sehr empfindlich auf den pH-Wert aus, dessen Änderung mit Hilfe eines schnell ansprechenden Indikators spektralphotometrisch verfolgt werden kann.

Die Temperatursprung-Experimente ergaben eine gut meßbare Gleichgewichtsverschiebung des Gesamtsystems, die jedoch innerhalb von 10^{-6} sec *vollständig* abgeschlossen war. Es ist damit sichergestellt, daß die dem Reaktionsschema (A) zugeordneten Relaxationszeiten kürzer als 10^{-6} sec sind. Unter diesen Umständen sollte es aber möglich sein, die Relaxationszeiten aus Schallabsorptionsmessungen bei Frequenzen >300 kHz zu bestimmen (hinsichtlich der Methodik siehe Zit. [7]).

Die Schallabsorptionsmessungen wurden mit Hilfe eines optischen Verfahrens (unter Ausnutzung des Debye-Sears-Effektes, Näheres vgl. Zit. [7]) im Frequenzbereich von 4 bis 60 MHz vorgenommen. Sie wurden an Lösungen verschiedener SO_2-Konzentration sowie bei verschiedenen pH-Werten ausgeführt (Einleiten von gereinigtem SO_2 in H_2O sowie in HCl-Lösungen bis zur Erreichung eines bestimmten pH-Wertes, SO_2-gesättigte N_2-Atmosphäre). Die Stabilität der Lösungen (SO_2-Konzentration, pH-Wert) wurde jeweils nach der Aufnahme einer Absorptionskurve überprüft. Die Messungen ergaben für das Absorptionsvolumen ($Q \cdot \lambda$, vgl. Zit. [7]) ein deutliches Relaxationsmaximum (vgl. Abb. 1), das sich mit steigender H^+-Konzentration zu höheren Frequenzen verschiebt*. Diese Zunahme von $\omega_{max} = 1/\tau$ ist sowohl mit der Beziehung für $1/\tau_I$ als auch mit der qualitativ gleichartigen Beziehung für $1/\tau_{II}$ in Übereinstimmung, wohingegen der rela-

* Die Meßpunkte stimmen mit den aus K und ΔV (siehe unten) berechneten Absorptionskoeffizienten (eingetragene Kurven), insbesondere auch hinsichtlich der pH-Abhängigkeit, quantitativ überein.

[7] M. Eigen and L. de Maeyer, in "Technique of Organic Chemistry", Vol. VIII. Herausg. von A. Weissberger. 2. Aufl., New York 1961.

tiv hohe Absolutwert des Absorptionskoeffizienten nur dem Gleichgewicht (1) $\rightarrow$ (3) und damit τ_{II} zugeordnet werden kann. Andere Relaxationseffekte mit den genannten Eigenschaften sind in diesem Frequenzbereich nicht zu erwarten, so daß die Zuordnung eindeutig ist. Aus dem Absorptionskoeffizienten läßt sich auch das „Reaktionsvolumen" ΔV, das ist die Differenz der partiellen molaren Volumina: $V_{SO_2} + V_{H_2O} - V_{HSO_3^-} - V_{H^+}$, berechnen. Man erhält $\Delta V = 18$ cm³/mol

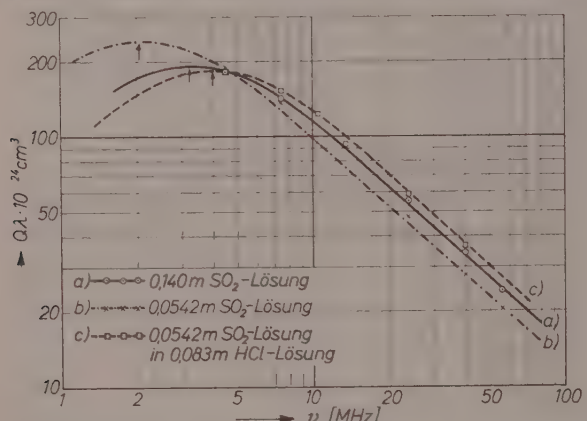


Abb. 1. Schallabsorption (Absorptionsquerschnitt Q. Wellenlänge λ siehe Zit.[7]) von SO_2 als Funktion der Frequenz ν

(bei $c_0 = 0{,}14$ m). Die Größe dieses Wertes stimmt gut mit den für analoge Umwandlungen bekannten ΔV-Werten überein. Für das einfache protolytische Gleichgewicht (1) $\rightarrow$ (2) wäre dagegen ein wesentlich kleinerer Wert zu erwarten.

In diesem Zusammenhang ist noch zu bemerken, daß eine endliche Schallabsorption in wäßrigen Lösungen von SO_2 bereits von Krishnamurti[8] beobachtet worden war. Krishnamurti vermutete eine Zuordnung zu dem Gleichgewicht $H^+ + HSO_{-3} \rightleftharpoons H_2SO_3$, ohne jedoch eine quantitative Auswertung vorzunehmen. Den Angaben des Autors ist zu entnehmen, daß er ähnliche Absorptionseffekte auch in Na-Sulfit- bzw. -Bisulfitlösungen beobachtete. Derartige Effekte konnten jedoch von uns nicht bestätigt werden; sowohl Na_2SO_3- als auch $NaHSO_3$-Lösungen zeigten nur eine geringfügige, unspezifische Zusatzabsorption im untersuchten Frequenzbereich. Nach dem Reaktionsschema (A) ist eine nennenswerte Absorption in diesem Falle auch nicht zu erwarten, da die (infolge von Hydrolyse sich ausbildende) SO_2- bzw. H_2SO_3-Konzentration (insbesondere bei

[8] M. Krishnamurti, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **41** (1955) 125.

den basisch reagierenden Na_2SO_3-Lösungen) vernachlässigbar gering bleibt. Der Autor berichtet auch von einem Konstantwerden der Relaxationsfrequenz ($\sim 1/\tau$) bei höheren Konzentrationen. Sowohl nach dem Reaktionsschema (A) (für τ_I und τ_{rI}) als auch nach unseren Messungen wird aber $\omega_{max} = 1\ \tau$ gerade für $[SO_2] > 10^{-2}$ m konzentrationsabhängig. Es ist wahrscheinlich, daß es sich bei der von KRISHNAMURTI gefundenen Schallabsorption um den hier zur Diskussion stehenden Relaxationseffekt handelt, der der Relaxationszeit τ_{II} (Kopplung zwischen Protolyse und Hydratation) zuzuordnen ist und daß die genannten Unstimmigkeiten der seinerzeit noch begrenzten Meßgenauigkeit zuzuschreiben sind. (Es wird z.B. in der gleichen Arbeit berichtet, daß NH_3-Lösungen keine nennenswerte Zusatzabsorption zeigen, obwohl eine solche bekannt und quantitativ gedeutet war[9].)

In Tab. 1 sind die aus den Relaxationszeiten berechneten Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt.

Die Konstanten k_{13}' und k_{31}' haben die oben angegebene Bedeutung, d.h. sie bezeichnen die „Brutto"-Geschwindigkeit für die Umwandlung zwischen den (allein in wesentlicher Konzentration vorliegenden) Zuständen (1) und (3). Diese Werte folgen direkt aus den Meßdaten. Bei

Tabelle 1

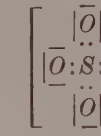
System	k_{13}' [$M^{-1}sec^{-1}$]	k_{31}' [sec^{-1}]	k_{23}' [sec^{-1}]	k_{32}' [sec^{-1}]	μ	Temp. °C	Fehler %
SO_2	$2 \cdot 10^9$	$3{,}4 \cdot 10^6$	$6{,}3 \cdot 10^7$	$3{,}4 \cdot 10^6$	0,1	20	±5
CO_2	$5{,}6 \cdot 10^4$	0,043	15,1	0,043	0,1	25	±5

den Angaben für k_{23}' und k_{32}' handelt es sich dagegen um abgeleitete Werte, die nur durch eine *formale* Zuordnung zustande kommen. Sie entsprechen der Annahme, daß die Reaktion (formal) nur nach dem Schema (1) → (2) → (3) abläuft. Sie sind daher direkt vergleichbar mit den (ebenfalls einer formalen Zuordnung entstammenden) Literaturwerten für die Geschwindigkeitskonstanten der „Hydratation" von CO_2 bzw. „Dehydratation" von H_2CO_3 (siehe Tab. 1). Die Geschwindigkeitskonstanten für SO_2 sind sehr groß* im Vergleich zu den CO_2-

* I. M. KOLTHOFF and C. S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 2818 berichten über einen langsamen Reaktionseffekt bei der polarographischen Reduktion von SO_2. Nach neueren Untersuchungen [V. ČERMAK, Collect. czechoslov. chem. Commun. **23** (1958) 1871] hängt dieser Effekt mit dem relativ komplizierten Reaktionsmechanismus an der Hg-Elektrode, nicht aber mit der — in homogener Lösung sehr schnell erfolgenden — Hydratationsreaktion zusammen.

[9] M. EIGEN, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 176.

Werten. Das mag zum Teil damit zusammenhängen, daß das Hydrogensulfition in der tautomeren Form:



aufzutreten vermag (das Auftreten dieser Form folgt auch aus der Existenz von Alkylsulfosäureestern, vgl. Schwarzenbach[10]). Eine solche Struktur begünstigt die Verschiebung des Protons zu einer OH-Gruppe hin, wie sie für die Abspaltung von H_2O erforderlich ist. Der Wert für k_{13}', obwohl (im Vergleich zu CO_2) sehr hoch, liegt noch um ca. zwei Größenordnungen unterhalb des für eine diffusionsbestimmte bimolekulare Reaktion anzunehmenden (Grenz-)Wertes, wie er für normale protolytische Reaktionen (k_{12}) durchweg gefunden wurde.

Wir danken dem National Cancer Institute, United States Public Health Service, für die Gewährung eines Stipendiums, das einem von uns (K.K.) die Mitarbeit ermöglichte.

[10] G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta **19** (1936) 1043.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 137–140 (1961)

Kurze Mitteilungen

Die Kinetik der Bildung des Eisen-III-monobromokomplexes

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 2. September 1961)

Im Rahmen anderer Untersuchungen an *Fe*-III-salzlösungen[1] wurde im Strömungsrohr[2] die Bildung des Eisen-III-monobromokomplexes bei $(22 \pm 2)\,^{\circ}C$ und einer Ionenstärke $\mu = 1{,}7$ M untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion

$$Fe^{3+} + Br^{-} \rightleftharpoons [FeBr]^{2+} \tag{1}$$

nimmt umgekehrt proportional der Protonenkonzentration zu. Das kinetische Gesetz für die Bildung des Eisen-III-monobromokomplexes lautet analog der von Connick und Coppel[3] bzw. Below, Connick und Coppel[4] für $FeCl^{2+}$ und $FeSCN^{2+}$ gefundenen Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d[FeBr^{2+}]}{dt} = \left(k_{12} + \frac{k_{12}'}{[H^+]}\right)[Fe^{3+}] \cdot [Br^-] - \left(k_{21} + \frac{k_{21}'}{[H^+]}\right)[FeBr^{2+}]. \tag{2}$$

Wenn man

$$\bar{k}_{12} = k_{12} + \frac{k_{12}'}{[H^+]} \quad \text{und} \quad \bar{k}_{21} = k_{21} + \frac{k_{21}'}{[H^+]}$$

---

[1] H. Wendt und H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (in Vorbereitung).

[2] G. v. Bünau, L. de Maeyer und P. Matthies, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 14.

[3] R. E. Connick and C. P. Coppel, J. Amer. chem. Soc. **81** (1959) 6389.

[4] J. F. Below jr., R. E. Connick and C. P. Coppel, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2961.

setzt, ergibt die Integration von (2)

$$\bar{k}_{12} \cdot t = \frac{2{,}303}{[Fe^{3+}]_0 + [Br^-]_0 + \frac{\bar{k}_{21}}{\bar{k}_{12}} - 2\,[FeBr^{2+}]_\infty} \log \cdot \left(\frac{[Fe^{3+}]_0 + [Br^-]_0 + \frac{\bar{k}_{21}}{\bar{k}_{12}} - [FeBr^{2+}]_t - [FeBr^{2+}]_\infty}{[FeBr^{2+}]_\infty - [FeBr^{2+}]_t} \cdot \frac{[FeBr^{2+}]_\infty}{[Fe^{3+}]_0 + [Br^-]_0 + \frac{\bar{k}_{21}}{\bar{k}_{12}} - [FeBr^{2+}]_\infty} \right). \quad (3)$$

Der Index 0 bezeichnet in (3) die Anfangskonzentrationen, der Index ∞ die Gleichgewichtskonzentrationen. Die Größe $\frac{\bar{k}_{21}}{\bar{k}_{12}}$ ist die Dissoziationskonstante K_{dis} des Eisen-III-monobromokomplexes. Ihr Wert wird den Arbeiten von Rabinowitch und Stockmayer[5] bzw. Lister und Rivington[6] entnommen. Die dort angegebenen Konstanten werden nach der von Rabinowitch und Stockmayer für die Bildungskonstante des Eisen-III-monochlorokomplexes angegebenen Formel[5] auf die Ionenstärke $\mu = 1{,}7$ M extrapoliert. Man erhält für

$$K_{dis} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [Br^-]}{[FeBr^{2+}]}.$$

$K_{dis} = 1{,}55$ M nach Lister und Rivington bzw. $K_{dis} = 1{,}65$ M nach Rabinowitch und Stockmayer. Zur Auswertung wurde der Mittelwert $\bar{K}_{dis} = 1{,}6$ M gewählt. Für die bei den Versuchen eingehaltenen Bedingungen:

$$[Fe^{3+}]_0 = [Br^-]_0 \leq 0{,}1 \text{ M}$$

ergibt sich

$$[Fe^{3+}]_0 + [Br^-]_0 + K_{dis} \gg [FeBr^{2+}]_\infty.$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehung folgt für Gl. (3):

$$\bar{k}_{12}\, t = \frac{2{,}303}{[Fe^{3+}]_0 + [Br^-]_0 + K_{dis}} \cdot \log \frac{[FeBr^{2+}]_\infty}{[FeBr]_\infty - [FeBr]_t}. \quad (3a)$$

Wenn man $\alpha = \frac{[FeBr]_t}{[FeBr]_\infty}$ einführt, folgt:

$$\bar{k}_{12}\, t = \frac{2{,}303}{[Fe^{3+}]_0 + [Br^-]_0 + K_{dis}} \cdot \log \frac{1}{1-\alpha}. \quad (3b)$$

[5] E. Rabinowitch and W. H. Stockmeyer, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 335.

[6] M. W. Lister and D. E. Rivington, Canad. J. Chem. **33** (1955) 1603.

In Abb. 1 ist $\bar{k}_{12}$ [berechnet nach Gl. (3b)] gegen $1/[H^+]$ aufgetragen. Man erhält eine Gerade mit dem Anstieg $k_{12}' = (31 \pm 2)\ \mathrm{sec}^{-1}$ und dem Ordinatenabschnitt $k_{12} = (20 \pm 2)\ \mathrm{M}^{-1}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

Bei der Fehlerangabe für k_{12} und k_{12}' ist bisher noch der durch die Extrapolation der Gleichgewichtskonstanten auf $\mu = 1{,}7$ M eingeführte Fehler unberücksichtigt geblieben. Man kann annehmen, daß die Extrapolation, die von $\mu = 1{,}1$ M (Rabinowitch und Stockmayer) bzw. $\mu = 1{,}2$ M (Lister und Rivington) ausging, höchstens

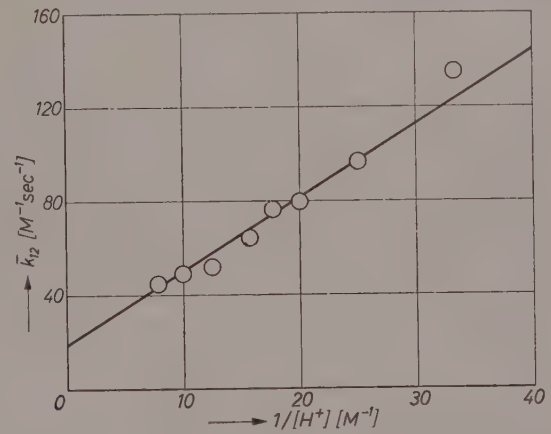


Abb. 1. Die Abhängigkeit der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $\bar{k}_{12}$ von $[1/(H^+)$ Temperatur: (22 ± 2)°C]

einen Fehler von 20% mit sich bringt. Unter Berücksichtigung dieser Genauigkeit erhalten wir also für die benutzte Ionenstärke $\mu = 1{,}7$ M

$$k_{12} = (20 \pm 6)\ \mathrm{M}^{-1}\ \mathrm{sec}^{-1}$$

$$k_{12} = (31 \pm 8)\ \mathrm{sec}^{-1}.$$

In der folgenden Tabelle sind die von Connick und Mitarbeitern bestimmten Bildungsgeschwindigkeitskonstanten des Eisenmonochloro- bzw. -rhodanatokomplexes mit den Ergebnissen dieser Arbeit zusammengestellt.

Während die Geschwindigkeitskonstanten der durch Hydroxylionen katalysierten Reaktion, k_{12}', für die drei Anionen fast gleich groß sind, unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten für die

	k_{12} $M^{-1}sec^{-1}$	k_{12}' sec^{-1}	μ M	
SCN^-	127 ± 10	20 ± 2	0,4	CONNICK und Mitarbeiter
Br^-	20 ± 6	31 ± 8	1,7	diese Arbeit
Cl^-	$9{,}4 \pm 1{,}0$	18 ± 2	1,0	CONNICK und Mitarbeiter

unkatalysierte Reaktion, k_{12}, sehr stark, ohne daß dabei eine einfache Beziehung zur Größe der Bildungskonstanten für die entsprechenden Komplexe festzustellen ist.

Experimentelles

In der Strömungsapparatur läßt man $NaBr$-Lösungen und $Fe(ClO_4)_3$ Lösungen mit verschiedenen $HClO_4$- und $NaClO_4$-Zusätzen und der stets gleichen ionalen Konzentration $\mu = 1{,}7$ M zusammenfließen. Man beobachtet mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $\lambda = 405$ mμ die Bildung des Eisenmonobromokomplexes zu verschiedenen Zeiten nach der Mischung.

P. MATTHIES und H. WENDT

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 141—144 (1961)

Die Bestimmung der Azidität von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen mit der Redoxfunktion $R_0(H)$

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 2. September 1961)

Wie an anderer Stelle ausgeführt[1], ist das Normalpotential des Redoxsystems Ferrocen/Ferricinium weitgehend unabhängig von der Art des Lösungsmittels und eignet sich daher gut als Bezugspotential für den Vergleich der Spannungsreihen in unterschiedlichen Solventien. Dies gilt in besonderem Maße für Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante.

In Lösungen von wechselnder Schwefelsäurekonzentration ist daher das Potential der Kette:

$$Pt,\ H_2/H_2O—H_2SO_4\ \text{Ferrocen, Ferricinium (1:1)}/Pt \qquad (1)$$

ein Maß für die Vergrößerung der Protonenaktivität mit wachsender Schwefelsäurekonzentration.

Speziell die von uns als Redoxfunktion bezeichnete Größe:

$$R_0(H) = \frac{F}{2{,}303 \cdot R \cdot T}\,[E(x) - E(1)] \qquad (2)$$

ist ein logarithmisches Maß für die Protonenaktivität und geht für verdünnte wäßrige Schwefelsäurelösungen in den pH über. $E(1)$ bedeutet dabei das Potential der Kette (1) in einer Schwefelsäurelösung, die die Protonenaktivität 1 mol/l enthält, und $E(x)$ das Potential der Kette in einer Schwefelsäurelösung der Zusammensetzung x.

Zur Bestimmung der Potentiale der Kette (1) in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen wurde das polarographische Halbstufenpotential des Ferriciniumions gegen die Quecksilber/Quecksilber-I-sulfat-

[1] H.-M. Koepp, H. Wendt und H. Strehlow, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 483.

Elektrode in der gleichen Lösung bestimmt. Da das Ferriciniumion in reversibler Stufe am Quecksilbertropfen reduziert wird, kann das Halbstufenpotential in guter Näherung dem Potential der Elektrode: *Pt*/Ferrocen, Ferricinium (1:1) gegen die benutzte Bezugselektrode gleichgesetzt werden.

Nach Beck, Dobson und Wynne-Jones[2] wurden mit Hilfe der Potentiale der Wasserstoff- gegen die Quecksilber/Quecksilber-Isulfat-Elektrode in den gleichen Lösungen die Potentiale der Kette (1) berechnet. Diese sind in Tab. 1 mit den Konzentrationen der entsprechenden Schwefelsäure-Wasser-Mischungen aufgeführt. $E(1)$ beträgt $+400$ mV[1].

Tabelle 1

Gewichtsprozent H_2SO_4	17,8	32,6	40,8	65,0	76,5	88,0	100
$E(x)$ (mV)	+340	+245	+225	+180	−50	−105	−175

In Abb. 1 ist die aus Tab. 1 ermittelte Redoxfunktion $R_0(H)$ gemeinsam mit der von Hammett[3] bestimmten Säurefunktion H_0 gegen die Schwefelsäurekonzentration in Gewichtsprozenten aufgetragen.

Die Kurven decken sich bei niedrigen H_2SO_4-Konzentrationen, trennen sich allmählich bei etwa 10 Gewichtsprozenten H_2SO_4, bis die Differenz etwa eine halbe Einheit beträgt, und laufen über fast den gesamten restlichen Konzentrationsbereich parallel, bis die Hammettsche Säurefunktion bei Annäherung an einen Schwefelsäuregehalt von 100 Gewichtsprozent stark ansteigt. In reiner Schwefelsäure ist dann $R_0(H)$ praktisch gleich H_0.

Der Grund für den unterschiedlichen Verlauf von $R_0(H)$ und H_0 liegt in einer selektiven Solvatation der Indikatorsäure BH^+ durch das — verglichen mit Schwefelsäure — stärker basische Wasser. Hierdurch wird mit der Hammettschen Säurefunktion infolge einer in der Theorie der Methode nicht besonders berücksichtigten Verminderung der Aktivität der Indikatorsäure eine zu geringe Azidität des Lösungsmittels angezeigt.

---

[2] W. H. Beck, J. V. Dobson and W. K. F. Wynne-Jones, Trans. Faraday Soc. **56** (1960) 1172.

[3] L. P. Hammett and A. J. Deyrup, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2721; L. P. Hammett and M. A. Paul, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 827; M. A. Paul and F. A. Long, Chem. Rev. **57** (1957) 1; K. N. Bascombe and R. P. Bell, J. chem. Soc. [London] **1959**, 1096.

In der HAMMETTschen Säurefunktion

$$H_0 = pK + \log(c_B/c_{BH^+}) \qquad (3)$$

wird der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (3) durch eine verminderte Konzentration von BH^+ zu groß, d. h. die HAMMETTsche Säurefunktion wird zu positiv. Das entspricht gerade der beobachteten Abweichung.

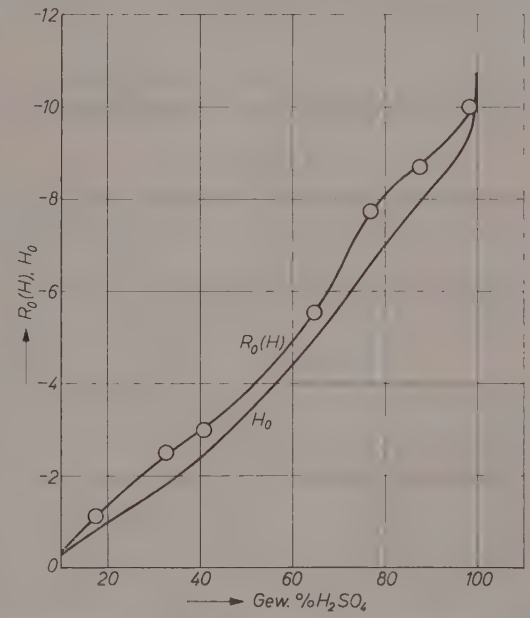


Abb. 1. Die Redoxfunktion $R_0(H)$ und die HAMMETTsche Säurefunktion H_0 in Schwefelsäure-Wasser-Mischungen. Temperatur: (25 ± 3) °C

Die Solvatation des Ferriciniumions, das keine Säure ist*, hängt dagegen von der Basizität des Solvens nicht ab. Eine bevorzugte Solvatation ist daher für dieses Ion nicht zu erwarten. In reiner

* Eine eventuelle Anlagerung von Wasserstoffionen an das Ferrocen bzw. an das Ferrociniumion in sehr schwefelsäurehaltigen Mischungen (vgl.[4]) ist für das angegebene Verfahren nur von untergeordneter Bedeutung, solange die Basizitäten der beiden Oxydationsstufen vergleichbar sind.

[4] T. J. CURPHEY, J. O. SANTER, M. ROSENBLUM and J. H. RICHARDS, J. Amer. chem. Soc. **82** (1960) 5249.

Schwefelsäure, in der keine selektive Solvatation mehr möglich ist, haben $R_0(H)$ und H_0 tatsächlich wieder den gleichen Wert.

Im Gebiet von 20 bis 90 Gewichtsprozenten H_2SO_4 verlaufen die H_0 und $R_0(H)$-Kurven weitgehend parallel und beide zeigen, wenn auch mit unterschiedlicher Deutlichkeit, zwischen 60 und 90 Gewichtsprozenten ein verdecktes Maximum, das wahrscheinlich auf die Existenz der Verbindung $H_2SO_4 \cdot H_2O$ zurückzuführen ist. Diese Annahme wird gestützt durch den Verlauf der freien partiellen Mischungsenthalpien von H_2O und H_2SO_4 in diesem Konzentrationsbereich[5].

Mit diesen Messungen ist gezeigt, daß sich die Redoxfunktion $R_0(H)$ als ein Maß für die Azidität stark saurer Lösungen sehr gut eignet.

Experimentell ist das Verfahren einfacher als die Bestimmung der Hammettschen Säurefunktion, für deren Wert in reiner Schwefelsäure die Umschlagskurven von mindestens zehn Indikatoren in H_2O—H_2SO_4-Mischungen bestimmt werden müssen, während für die entsprechende Bestimmung der Redoxfunktion zwei EMK-Messungen genügen.

H. Strehlow und **H. Wendt**

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in Göttingen

[5] W. F. Giauque, W. E. Hornung, J. E. Kunzler and T. R. Rubin, J. Amer. chem. Soc. **82** (1960) 62.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 145–167 (1961)

Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden

III. Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle*

Von

H. L. Schläfer und E. König

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Mit 3 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 24. März 1961)

Zusammenfassung

Die in den Absorptionsspektren von Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle im UV auftretenden intensiven Liganden- und Metalloxydationsbanden werden diskutiert.

Die Ligandenbanden sind dem Übergang $\pi \rightarrow \pi_1^*$ im Termsystem des innerkomplexen Pyridinmoleküls zuzuordnen. Sie sind gegenüber der entsprechenden Bande des freien Pyridins geringfügig nach längeren Wellen verschoben. Die Verschiebung $\Delta\bar{\nu}$ ist näherungsweise proportional der Ladungszahl Z des Zentralions; dabei können neben Pyridin anwesende Ionenliganden einen Abschirmeffekt bewirken, so daß mit einer effektiven Ladungszahl $Z_{eff} < Z$ zu rechnen ist. $\Delta\bar{\nu}$ nimmt in der Reihenfolge $3d$, $4d$, $5d$ zu.

Die bei bestimmten Zentralionen auftretenden paritätserlaubten Metalloxydationsbanden werden Übergängen $t_{2g} \rightarrow \pi_2^*$ (bzw. $e_g \rightarrow \pi_1^*$) und $t_{2g} \rightarrow \pi_1^*$ zwischen Zuständen des Zentralions und des Pyridinliganden zugeordnet. Ihr Auftreten ist an genügende Überlappung der zugehörigen Eigenfunktionen und an hinreichende Stabilität des Zentralions in einer höheren Wertigkeitsstufe gebunden. Die Halbwertsbreiten der Banden, Symmetrieüberlegungen sowie eine Diskussion der Auswahlregeln unterstützen die Zuordnung.

Eine Behandlung mittels der MO-Theorie zeigt in Übereinstimmung mit spektroskopischen Befunden, daß in der $3d$-Reihe die Wechselwirkung mit den π-Elektronenzuständen des Pyridinliganden vergleichsweise gering ist.

---

* Auszugsweise vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutschen Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Mai 1961 in Karlsruhe.

In den Absorptionsspektren von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle, die als Liganden heterocyclische Ringsysteme wie Pyridin, α,α'-Dipyridyl oder *o*-Phenanthrolin enthalten, beobachtet man folgende Typen von Banden:

1. Im langwelligen Spektralbereich auftretende paritätsverbotene *Zentralionenbanden* (Ligandenfeldbanden) niedriger Intensität. Sie können im Rahmen der Ligandenfeldtheorie[1] als Elektronenübergänge zwischen den Spalttermen des unter dem Einfluß des Ligandenfeldes befindlichen Zentralions interpretiert werden.

2. Intensivere *Ligandenbanden**, die im UV zu beobachten sind. In ihnen sind die leicht modifizierten Übergänge zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen des π-Elektronensystems des heterocyclischen Liganden erkennbar.

3. *Elektronenübergangsbanden* (charge-transfer-Banden) hoher Intensität, die in der Regel im UV, bisweilen jedoch auch im sichtbaren Spektralbereich auftreten. Sie können a) Übergängen vom Zentralion zum Liganden zugeordnet werden (*Metalloxydationsbanden*) oder sie entsprechen b) Übergängen in der umgekehrten Richtung (*Metallreduktionsbanden*)**.

Die erweiterte elektrostatische Theorie (Ligandenfeldtheorie)[1] ermöglicht das Verständnis der Banden vom Typ (1), die für Pyridinkomplexe der Form $[Me^{n+}X_n py_n]$ ($n = 2,3$) vor kurzem von uns[2] diskutiert wurden. Bei α,α'-Dipyridyl- und *o*-Phenanthrolin-Komplexen der Übergangsmetalle sind die langwelligen Absorptionsbanden nur unvollständig vermessen, doch dürften dort analoge Verhältnisse vorliegen.

Die Ligandenabsorption (2) unterscheidet sich von der Absorption des freien Ligandenmoleküls nur durch eine geringfügige spektrale Verschiebung. Wie bei Pyridin[3] sowie α,α'-Dipyridyl[6] als Liganden

* Unter Ligandenbanden verstehen wir hier nur die im elektrischen Feld der übrigen Komplexbestandteile geringfügig veränderte Eigenabsorption des Ligandenmoleküls.

** Hierher gehören z.B. die bei Anwesenheit von Halogenliganden im UV auftretenden intensiven Elektronenübergangsbanden.

[1] Vgl. z. B. H. Hartmann und H. L. Schläfer, Angew. Chem. **70** (1958) 155; Y. Tanabe and S. Sugano, J. physic. Soc. Japan **9** (1956) 753; W. Moffitt and C. J. Ballhausen, Annu. Rev. physic. Chem. **7** (1956) 107.

[2] E. König und H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **26** (1960) 371.

[3] H. L. Schläfer und E. König, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 265.

[4] J. H. van Vleck, J. chem. Physics **3** (1935) 807.

[5] R. S. Mulliken, Physic. Rev. **40** (1932) 55.

[6] H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. Neue Folge **8** (1956) 373.

gezeigt wurde, kann man die beobachteten geringen Rotverschiebungen in erster Näherung auf eine Art Polarisationseffekt des π-Elektronensystems durch das Zentralion zurückführen. Im folgenden werden im Abschnitt A die bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle beobachteten Verschiebungen mit früher von uns erhaltenen theoretischen Werten verglichen, die auf Grund einer einfachen quantenmechanischen Modellvorstellung gewonnen wurden[3].

Die Elektronenübergangsbanden vom Typ (3) können nicht mit Hilfe der für die Interpretation der Banden (1) und (2) verwendeten Modellvorstellungen erfaßt werden, da man bei dieser Betrachtungsweise von praktisch getrennten Elektronensystemen von Zentralion und Liganden ausgeht (Zentralion im Feld der durch Punktladungen bzw. -dipole dargestellten Liganden; Ligandenmolekül im Feld des durch eine Punktladung repräsentierten Zentralions).

Die Verwendung der Methode der Molekülzustände[4,5] in Verbindung mit gruppentheoretischen Überlegungen sollte hier zumindest in qualitativer Weise eine Zuordnung der Banden zu bestimmten Übergängen ermöglichen. In den Abschnitten B, C und D wird auf dieser Grundlage eine Deutung der am langwelligen Abfall der Ligandenbande des innerkomplexen Pyridins bei einigen Komplexen vorkommenden charge-transfer-Bande versucht. Diese Bande kann einem Übergang vom Zentralion zu einem leeren π-Zustand des Pyridins zugeordnet werden.

Die untersuchten Pyridinkomplexe der Übergangsmetalle sind insofern theoretisch interessant, als man bei einigen von ihnen alle vier oben erwähnten Bandentypen nebeneinander beobachtet, während andere nur die Banden (1), (2) und (3b) (charge-transfer-Bande des Halogenions X) zeigen.

A. Ligandenabsorption (spektral verschobene Pyridinbande)

Im Spektrum aller Pyridinkomplexe beobachtet man bei $\sim$38000 cm^{-1} die Ligandenbande des innerkomplexen Pyridinmoleküls[2]. Sie gleicht in ihrer Struktur weitgehend der längstwelligen Bande des freien Pyridins und entspricht dem im Feld der übrigen Komplexbestandteile geringfügig nach längeren Wellen verschobenen Übergang $^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ des Pyridinmoleküls, den wir mit $\pi \rightarrow \pi_1{}^*$ bezeichnen wollen.

Bei Komplexverbindungen des Ir^{III} und Pt^{II} beobachtet man eine langwellige Verschiebung $\Delta\bar{\nu}_{Ir} \sim 1100$ cm^{-1} bzw. $\Delta\bar{\nu}_{Pt} \sim 600$ cm^{-1} der dem Übergang $\pi \rightarrow \pi_1{}^*$ entsprechenden Bande. Ebenso wird bei Verbindungen mit anderen Zentralionen eine geringe Rotverschiebung

gefunden. Entsprechende Bandenverschiebungen beobachtet man auch an α,α'-Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Komplexen. Sie betragen für die beiden Übergänge $SA \rightarrow SS$ und $AS \rightarrow SS^*$ des α,α'-Dipyridyls[6] bei zweiwertigen Zentralionen $\sim$2350 bzw. $\sim$2000 cm^{-1}.

Die theoretische Behandlung mit Hilfe einer Störungsrechnung[3,6] ausgehend vom Termsystem des freien Ligandenmoleküls ergibt, daß die Bandenverschiebung $\Delta\bar{\nu}$ (a) vom Bindungsabstand Zentralion—Ligand abhängt und (b) der Ladungszahl Z des Zentralions proportional sein sollte.

Zu a)

Wenn wir Komplexverbindungen mit Übergangsmetallionen in der Reihe $3d$, $4d$, $5d$ miteinander vergleichen, nimmt die Rotverschiebung zu (z.B. $[Rh^{III}\ py_4\ Cl_2]^+$ $\Delta\bar{\nu} = 770$ cm^{-1} und $[Ir^{III}\ py_4\ Cl_2]^+$ $\Delta\bar{\nu} = 1170$ cm^{-1}). Dies ist qualitativ verständlich, da die Abstände Zentralion—Ligand in dieser Reihenfolge eine zunehmende Verringerung erfahren, was dadurch bedingt ist, daß sich bei Komplexen mit Zentralionen der höheren Übergangsmetallperioden $d\pi$-$p\pi$-Bindungen in stärkerem Maße bemerkbar machen. Damit in Übereinstimmung ist die aus den Ergebnissen paramagnetischer Resonanzmessungen[7] an entsprechenden Komplexverbindungen gezogene Folgerung, daß die d-Elektronen mit steigender Hauptquantenzahl des Zentralions eine zunehmende Delokalisierung erfahren.

Zu b)

Aus den experimentellen Ergebnissen folgt, daß die nach der einfachen Theorie geforderte Proportionalität der Verschiebung zur Ladungszahl des Zentralions nur ungenügend erfüllt ist. Dies ist nicht verwunderlich, da nur die Störung des als Punktladung gedachten Zentralions auf das π-Elektronensystem des Ligandenmoleküls betrachtet wurde. Für eine genauere Diskussion sind jedoch die Einflüsse der übrigen Komplexbestandteile — insbesondere, wenn es sich um Ionenliganden handelt — zu berücksichtigen.

Die Größe der Bandenverschiebung ist somit von der Anzahl, Art und Anordnung der in dem betreffenden Komplexion neben Pyridin enthaltenen Liganden abhängig. Während Dipolliganden keinen merklichen Einfluß ausüben, können Ionenliganden wie etwa Halogenionen in cis-Dihalogendipyridinkomplexen das Feld des positiv

* In der Bezeichnungsweise des Elektronengasmodells.

[7] J. Owen and K. W. H. Stevens, Nature [London] **171** (1953) 836.

geladenen Zentralions zu einem erheblichen Teil abschirmen. Die Abschirmung der formalen Ladung des Zentralions Z, die auf die π-Elektronen des Pyridins wirkt, durch negativ geladene Liganden kann dadurch näherungsweise berücksichtigt werden, daß man sie durch eine effektive Ladungszahl $Z_{eff} < Z$ ersetzt. Bei der entsprechenden trans-Verbindung sollten sich dagegen die Felder der beiden Halogenliganden am Ort des Zentralions gegenseitig weitgehend kompensieren. Daher ist zu erwarten, daß die langwellige Verschiebung der Pyridinbande bei cis-Verbindungen geringer ist als bei trans-Verbindungen. Die beiden folgenden Beispiele[8] bestätigen dies.

5*d*:	cis-$[Ir\ py_2\ Cl_4]^-$	$\Delta\tilde{\nu}$	970 cm^{-1}
	trans-$[Ir\ py_2\ Cl_4]^-$		1570 cm^{-1}
4*d*:	cis-$[Rh\ py_2\ Cl_4]^-$		70 cm^{-1}
	trans-$[Rh\ py_2\ Cl_4]^-$		670 cm^{-1}

Betrachtet man Komplexe mit gleicher Zahl von Pyridinliganden und gleichem Zentralion, bei denen die Zahl n der die Zentralionenladung abschirmenden Halogenionen sukzessive zunimmt, so nimmt Z_{eff} in der gleichen Reihenfolge ab (vgl. Tab. 1). Entnimmt man unter der Voraussetzung gleichbleibender Abstände Werte für die effektive Ladungszahl aus den beobachteten Bandenverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$, so ergibt sich Z_{eff} praktisch als eine lineare Funktion von n.

Tabelle 1. *Spektrale Verschiebungen der innerkomplexen Pyridinbande (Ligandenbande) bei Iridium(III)-Komplexen in Abhängigkeit von der Anzahl abschirmender Chloroliganden*

Verbindung	Anzahl der abschirmenden Cl^--Liganden (n)	beobachtete Bandenverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]*	effektive Kernladung Z_{eff}, bezogen auf trans-$[Irpy_2Cl_4]$
trans-$[Ir\ py_2\ Cl_4]^-$	0	1570	3
trans-$[Ir\ py_2\ Cl_3\ H_2O]$	1	1170	2,24
cis-$[Ir\ py_2\ Cl_4]^-$	2	970	1,85
cis-$[Ir\ py_2\ Cl_3\ H_2O]$	3	470	0,90

* Die Bandenverschiebungen sind auf die Teilbande $v = 1$ bezogen.

[8] C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. **11** (1957) 151.

Tabelle 2. *Spektrale Verschiebungen der innerkomplexen Pyridinbande (Ligandenbande) bei Nichtelektrolytkomplexen vom Typ* $[Me^{n+} X_n py_n]$

Die angegebenen Werte der Bandenverschiebungen sind auf die Teilbande $v = 1$ bezogen. Eingeklammerte Werte bedeuten, daß die Pyridinbande nur ein breites Maximum aufweist; in diesem Fall ist der Wert der Bandenverschiebung von der Mitte dieses Maximums gemessen.

Verbindung	Lage des Hauptmaximums der Pyridinbande		beobachtete Bandenverschiebung
	λ [mμ]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	$\Delta\bar{\nu}$ [cm^{-1}]
cis-$[Pt\ Cl_2\ py_2]$	260	38460	(510)
trans-$[Pt\ Cl_2\ py_2]$	263	38020	950
cis-$[Pt\ Br_2\ py_2]$	267	37450	1520
cis-$[Pt\ J_2\ py_2]$	268	37310	(1660)
1,2,3-$[Ir\ Cl_3\ py_3]$	268	37310	1660
1,2,6-$[Ir\ Cl_3\ py_3]$	270	37040	(1930)
1,2,3-$[Ir\ Br_3\ py_3]$	276	36220	(2750)
1,2,6-$[Rh\ Cl_3\ py_3]$	264	37880	1090

Aus Tab. 2 erkennt man, daß die Anwesenheit von Halogenliganden in der Reihe $Cl^- < Br^- < J^-$ zunehmende Werte für die Rotverschiebung der innerkomplexen Pyridinbande bewirkt. Dies ist verständlich, da auf Grund der ansteigenden Ionenradien in dieser Reihe schon eine primitive elektrostatische Überlegung mit starren Ionenkugeln zu einer Abnahme der Abschirmung und damit infolge erhöhter Feldwirkung zu einer Zunahme von $\Delta\bar{\nu}$ führt.

Die einfache quantenmechanische Modellrechnung[3] ergibt bei Abständen Zentralion—Pyridin (*Me—N*) von ca. 2 Å[9] für dreiwertige Zentralionen (ohne Abschirmung) Rotverschiebungen in der Größenordnung von 1000 cm^{-1}. Verschiebungen von etwa dieser Größe findet man bei Komplexen mit Zentralionen aus der 5*d*-Reihe, während sie in der 3*d*-Reihe (z. B. $[Cr\ py_2\ (H_2O)_4]^{3+}$ $\Delta\bar{\nu} = 553$ cm^{-1}) nur ungefähr halb so groß sind.

Wenn es sich um Komplexe der 3*d*-Reihe handelt, bei denen durch Halogenionen eine mehr oder weniger große Abschirmung auftritt (z. B. bei $[Cr\ Cl_3\ py_3]$)*, so sind nur geringe Bandenverschiebungen zu

* Daß Nichtelektrolytkomplexe keine Sonderstellung bezüglich der spektralen Verschiebung der Ligandenbanden einnehmen, folgt auch daraus, daß sich cis- und trans-$[Ir\ py_2\ Cl_3\ H_2O]$ durchaus in die Reihe der entsprechenden Elektrolytkomplexe einfügen (vgl. Tab. 1).

[9] J. Dunitz, Acta Crystallogr. **10** (1957) 307.

beobachten, die häufig, insbesondere bei Verbindungen mit zweiwertigen Zentralionen, innerhalb der Fehlergrenze der Messungen* liegen können.

B. Elektronenübergangsbande des Pyridins (Metalloxydationsbande)

An der langwelligen Seite der Ligandenbande des Pyridins, die unter A diskutiert wurde, beobachtet man bei Pyridinkomplexen mit den Zentralionen Cu^{II}, Pt^{II}, Mo^{III} und Ir^{III} im Bereich von 24 bis $36 \cdot 10^3$ cm^{-1} eine weitere Bande[2], deren hohe Intensität auf einen erlaubten Übergang hinweist. In Tab. 3 ist ihre Lage für verschiedene Komplexe vom Typ $[Me^{n+} X_n py_n]$ angegeben**.

Die Bande besitzt stets etwa die gleiche Form und ist nur bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle zu beobachten. Sie dürfte einem Elektronenübergang zwischen Zentralion und Pyridinligand zuzuschreiben sein. JØRGENSEN[10], der sie bei Ir^{III}-Komplexen beobachtete, schloß aus ihrer spektralen Lage, daß sie einem Übergang vom t_{2g}-Zustand des Zentralions zum angeregten Zustand π_1^* des Pyridinliganden zuzuordnen sei.

Der von KASHA[13] und STEPHENSON[14] gefundene $n \rightarrow \pi_1^*$-Übergang des Pyridins kann zu ihrer Erklärung nicht herangezogen werden, da er bei Ausbildung von σ-Bindungen bekanntlich stets kurzwellig verschoben wird. Ebensowenig kann es sich um eine langwellig verschobene Elektronenübergangsbande der innerkomplexen Halogenionen handeln, da beide Bandentypen auf Grund der spektralen Änderungen beim Lösen der Verbindungen unterschieden werden können.

Derartige Pyridinkomplexe mit Halogenliganden zersetzen sich nämlich in Lösungsmitteln wie z.B. CH_3OH in kurzer Zeit. Dabei verschwindet die Elektronenübergangsbande des innerkomplexen Pyridins, während die Intensität der

---

* Die Fehlerbreite bei Absorptionsmessungen beträgt etwa 1 mμ, entsprechend 150 cm^{-1} im Maximum der Pyridinbande, während bei Reflexionsmessungen mit einem Fehler von ca. 2 mμ, entsprechend 300 cm^{-1} gerechnet werden muß.

** Analoge Banden kennt man[11,12] von den komplexen Ionen $[Fe\ dip_3]^{2+}$, $[Fe\ dip_3]^{3+}$, $[Fe\ phen_3]^{2+}$ und $[Fe\ phen_3]^{3+}$, wo sie im sichtbaren Spektralbereich liegen.

[10] C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. **11** (1957) 166.

[11] K. YAMASAKI, Bull. chem. Soc. Japan **15** (1940) 461.

[12] K. YAMASAKI, T. HARA and M. YASUDA, Proc. Japan Acad. **29** (1953) 337.

[13] M. KASHA, Discuss. Faraday Soc. **9** (1950) 14.

[14] H. P. STEPHENSON, J. chem. Physics **22** (1954) 1077.

charakteristischen Pyridinabsorption infolge der Bildung von freiem Pyridin gleichzeitig zunimmt. Die Elektronenübergangsbande (Metallreduktionsbande) des innerkomplexen Halogenions ist als zusätzliche charakteristische Bande im Spektrum zu erkennen. Sie ist bei völliger Zersetzung mit der Absorption identisch, die man beobachtet, wenn man das Metallhalogenid in CH_3OH löst*.

Wie man aus der Lage der Elektronenübergangsbande des Pyridins bei der Verbindungsreihe[8]

$[Ir\ py_2\ Cl\ (NH_3)_3]^{2+}$	$\bar{\nu}_{CT} = 35000\ cm^{-1}$
$[Ir\ py_2\ Cl_2\ (NH_3)_2]^{+}$	$33900\ cm^{-1}$
$[Ir\ py_2\ Cl_3\ H_2O]$	$32800\ cm^{-1}$
$[Ir\ py_2\ Cl_4]^{-}$	$31600\ cm^{-1}$

sieht, wird die Bande mit steigender Anzahl von Halogenliganden nach längeren Wellen verschoben. Ersetzt man die Chlor- durch Brom- oder Jodionen, so rückt sie ebenfalls nach längeren Wellen. Dies zeigt das Beispiel (vgl. auch Tab. 3)

cis-$[Ir\ py_2\ Cl_4]^{-}$	$\bar{\nu}_{CT} = 32000\ cm^{-1}$
trans-$[Ir\ py_2\ Cl_4]^{-}$	$31600\ cm^{-1}$
$[Ir\ py_2\ Br_4]^{-}$	$31400\ cm^{-1}$.

Bei den Mo^{III}- und Ir^{III}-Komplexen sprechen die folgenden Argumente dafür, daß der angeregte Zustand, welcher der Elektronenübergangsbande des Pyridins entspricht, mit dem angeregten Zustand π_1^* identisch ist, den man der Ligandenbande des Pyridins zuzuordnen hat.

Nach Orgel[15] ist bei Ligandenfeldübergängen die Halbwertsbreite der Banden näherungsweise der Differenz der Steigungen $\partial\,(\Delta E)/\partial Dq$ der Kurven $E = E\,(Dq)$ für den angeregten Zustand und den Grundzustand proportional. Nimmt man an, daß die Halbwertsbreite bei Elektronenübergangsbanden ein Maß für den antibindenden Charakter

---

* Wir haben gezeigt[2], daß z.B. $[Cu\ Br_2py_2]$ von $CHCl_3$ unverändert gelöst wird. Im Absorptionsspektrum beobachtet man bei 410 mμ die Elektronenübergangsbande des Pyridinliganden. In CH_3OH dagegen erfolgt ein rascher Zerfall der Verbindung. Dabei verschwindet die Elektronenübergangsbande des Pyridins völlig, während die Metallreduktionsbanden des Br^--Ions bei denselben Wellenlängen, nämlich ~370 und ~310 mμ, auftreten wie in Lösungen von $CuBr_2$ in CH_3OH.

[15] L. E. Orgel, J. chem. Physics **23** (1955) 1824.

Tabelle 3. *Lage der Elektronenübergangsbande des Pyridins bei Pyridinkomplexen vom Typ* $[Me^{n+} X_m py_n]$

Verbindung	Lage der Elektronenübergangsbande λ [mμ]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ε in $CHCl_3$-Lösung*
$[Cu\ Cl_2\ py_2]$	340	29410	
$[Cu\ Br_2\ py_2]$	410	24390	2000
cis-$[Pt\ Cl_2\ py_2]$	298	33560	>5300
trans-$[Pt\ Cl_2\ py_2]$	288	34720	5000
	276	36230	6350
cis-$[Pt\ Br_2\ py_2]$	305	32800	
cis-$[Pt\ J_2\ py_2]$	370	27030	
$[Mo\ Cl_3\ py_3]$	385	25980	3000
1,2,3-$[Ir\ Cl_3\ py_3]$	330	30300	6400
1,2,6-$[Ir\ Cl_3\ py_3]$	330	30300	5600
1,2,3-$[Ir\ Br_3\ py_3]$	335	29850	8400

* Der Wert für den Extinktionskoeffizienten ε wurde nur in den Fällen angegeben, in denen es möglich war, die Verbindung in $CHCl_3$ zu messen. Die übrigen Bandenlagen sind aus Reflexionsspektren entnommen (vgl. [2]).

des angeregten Zustandes ist[16], so kann man aus der annähernden Gleichheit der Halbwertsbreiten der Ligandenbande und der Elektronenübergangsbande des Pyridins bei Mo^{III}- und Ir^{III}-Komplexverbindungen schließen, daß die entsprechenden angeregten Zustände hinsichtlich ihrer Kernkonfiguration zumindest nicht sehr verschieden voneinander sein sollten.

Bei Pyridinkomplexen des Cu^{II} und Pt^{II} kann man über die Halbwertsbreiten der entsprechenden Banden keine genauen Aussagen machen.

Bei Iridium(III)-Komplexen mit Halogenliganden beobachtet man eine langwellige Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi_1^*$-Überganges in der Reihenfolge $Cl < Br < J$. Auch die Elektronenübergangsbande des Pyridins wird symbat langwellig verschoben. Dies führt zu der Vermutung, daß das angeregte Elektron in beiden Fällen den gleichen Molekülzustand besetzt.

Prinzipiell sind zur Interpretation der Elektronenübergangsbande des Pyridins — je nachdem um welche Komplexverbindung es sich handelt — Übergänge von t_{2g}- und e_g-Zuständen des Zentralions zu dem ersten angeregten Zustand π_1^* des Pyridins sowie auch zum zweiten angeregten Zustand π_2^* zu diskutieren.

[16] C. K. Jørgensen, Mol. Physics 2 (1959) 309.

Nimmt man näherungsweise kubische Symmetrie an, so ergibt eine Abschätzung der Einelektronenübergangsmomente $\langle d\, s\gamma_s | \vec{r} | \psi_\pi\, t\gamma_t \rangle$, daß diese für den Übergang $t_{2g} \rightarrow \pi_1^*$ größer sein sollten als für den Übergang $e_g \rightarrow \pi_1^*$. Dabei bedeutet $|d\, s\gamma_s\rangle$ die s-te zur irreduziblen Darstellung Γ_s gehörige d-Funktion des Zentralions, und $|\psi_\pi\, s\gamma_s\rangle$ hat die entsprechende Bedeutung für die Eigenfunktionen des heterocyclischen π-Elektronensystems. Da sich die Oszillatorenstärke f eines Überganges $s \rightarrow t$ aus den Einelektronenübergangsmomenten gemäß der Beziehung

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h} \nu_{s \rightarrow t} \cdot |\langle s\gamma_s | \sum_i \vec{r}_i | t\gamma_t \rangle|^2$$

berechnet, sollte die obige Abschätzung auch für die Oszillatorenstärke f gelten. Demnach sollte dem Übergang von einem t_{2g}-Zustand des Zentralions zu dem Zustand π_1^* des Pyridins die größere Übergangswahrscheinlichkeit zukommen.

Da die zum Zustand π_2^* des Pyridins gehörende Eigenfunktion in der LCAO-Näherung die $2p_z$-Funktion am N-Atom, die bei der obigen Abschätzung benutzt wurde, nicht enthält, kann man die analoge Überlegung für Übergänge nach π_2^* nicht anstellen.

C. Behandlung mittels der Theorie der Molekülzustände

Die konsequente Anwendung der MO-Theorie zur Erklärung der spektroskopischen Eigenschaften von Komplexverbindungen stößt auf große Schwierigkeiten[17,18], da die Kenntnis der benötigten Eigenfunktionen weitgehend fehlt. Nichtsdestoweniger versuchen wir im folgenden eine stark vereinfachte Behandlung einer Komplexverbindung der hier interessierenden Reihe durchzuführen, um dadurch ein Urteil über die ungefähre Aufeinanderfolge der Einelektronenzustände und die Größe der Wechselwirkung zu erhalten.

Bei der Anwendung der MO-Theorie macht man von der Annahme Gebrauch, daß sich die Elektronenwolken am Zentralion und an den Liganden gegenseitig überdecken. Dabei führen nur die Linearkombinationen solcher Wellenfunktionen zu einem Bindungseffekt, die zur gleichen irreduziblen Darstellung und zur gleichen Parität gehören.

Betrachten wir als Beispiel das Molekül $[Cu\ Cl_2\ py_2]$. Die Struktur von festem kristallisiertem $[Cu\ Cl_2\ py_2]$ ist bekannt[9]. Das Kristallgitter ist aus kettenförmig aneinander gereihten Baugruppen $Cu\ Cl_2\ py_2$ von trans-planarer Anordnung aufgebaut, die durch zwei weiter entfernte Chlorionen zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt werden. Kristallisiertes violettes α-$[Co\ Cl_2\ py_2]$ ist analog gebaut und geht bei Auflösung unter Farbwechsel nach blau in β-$[Co\ Cl_2\ py_2]$ mit tetraedrischer Koor-

[17] W. H. Kleiner, J. chem. Physics **20** (1952) 1784.

[18] Y. Tanabe and S. Sugano, J. physic. Soc. Japan **11** (1956) 864.

dination der Liganden über[2]. Die Struktur von gelöstem $[Cu\ Cl_2\ py_2]$ ist nicht bekannt. Es ist anzunehmen, daß sie zwischen der tetraedrischen (C_{2v}) und quadratisch-planaren Anordnung (D_{2h}) liegt. Um unsere Ergebnisse auch auf die übrigen interessierenden Pyridinkomplexe übertragen zu können, werden wir im folgenden zunächst die Symmetrie C_{2v} voraussetzen und anschließend diskutieren, welche Veränderungen zu erwarten sind, wenn wir zur Symmetrie D_{2h} übergehen.

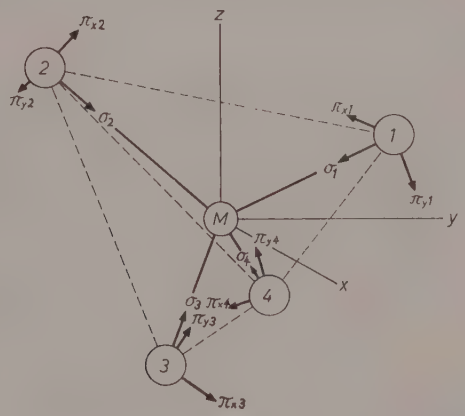


Abb. 1. Orientierung der Molekülbahnen in der Komplexverbindung $[Cu\ Cl_2\ py_2]$

Die σ- und π-Zustände der Liganden können durch entsprechende Vektoren symbolisiert werden, die bei den σ-Zuständen in die Richtung der Verbindungslinie Zentralion—Ligand weisen, während sie bei den π-Zuständen senkrecht darauf stehen (vgl. Abb. 1). Bei Anwendung der Symmetrieoperationen der Gruppe C_{2v} transformieren sich diese Vektoren in Übereinstimmung mit dem folgenden Charakterensystem:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
$\Gamma(\sigma X^-)$	2	0	2	0
$\Gamma(\pi X^-)$	4	0	0	0
$\Gamma(\sigma\ py)$	2	0	0	2
$\Gamma(\pi\ pyB_2)$	2	0	0	2
$\Gamma(\pi\ pyA_2)$	2	0	0	−2

Dabei wird angenommen, daß die Ebene der Pyridinringe $\perp\ \sigma_v'$ steht. Die π-Elektronenzustände transformieren sich verschieden, je nachdem ob sie im freien Pyridin zur irreduziblen Darstellung A_2 oder B_2 gehören. Die durch die an-

gegebenen Charaktere induzierten Darstellungen sind reduzibel und zerfallen in folgender Weise:

$$\begin{aligned}
\Gamma(\sigma X^-) &\equiv A_1 + B_1 \\
\Gamma(\pi X^-) &\equiv A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \\
\Gamma(\sigma py) &\equiv A_1 + B_2 \\
\Gamma(\pi py\ B_2) &\equiv A_1 + B_2 \\
\Gamma(\pi py\ A_2) &\equiv A_2 + B_1.
\end{aligned}$$

Die $3d$-Zustände des Zentralions transformieren sich nach A_1 (d_{z^2}, d_{xy}), A_2 ($d_{x^2-y^2}$) $B_1 + B_2$ (d_{xz}, d_{yz}), der $4s$-Zustand nach A_1 und die drei $4p$-Zustände nach $A_1 + B_1 + B_2$.

Bei der folgenden Anwendung der LCAO-MO-Methode[19] wird angenommen, daß nur die Valenzelektronen der beteiligten Ionen an der Bindung beteiligt sind, während die übrigen Elektronen lediglich in der durch sie bewirkten Abschirmung der Kernladung berücksichtigt werden. Deswegen betrachten wir nur die Atomzustände $3d$, $4s$ und $4p$ des Zentralions und die $2p$-Zustände der Halogenliganden. Die energetische Reihenfolge der π-Elektronenzustände des freien Pyridinmoleküls und die zugehörigen Eigenfunktionen werden aus der Behandlung mit der LCAO-MO-Methode in der Näherung von Pauling und Wheland[20] entnommen. Dabei werden für die in der Säkulardeterminante $|H_{kl} - \delta_{kl} \cdot E| = 0$ vorkommenden Integrale die plausiblen Annahmen[20,21] gemacht

$$\begin{aligned}
H_{kk} &= \alpha + \Delta_k\beta \\
H_{kl} &= \begin{cases} \beta & \text{für Nachbaratome} \\ 0 & \text{für nichtbenachbarte Atome} \end{cases} \\
\Delta_N &= 2 \\
\Delta_2 &= \Delta_6 = \tfrac{1}{4} \\
\Delta_3 &= \Delta_4 = \Delta_5 = 0.
\end{aligned}$$

Die erhaltenen Einelektronenenergien und Eigenfunktionen sind in Tab. 4 angegeben.

Da die verwendeten Eigenfunktionen des Zentralions und der Liganden zueinander nicht orthogonal sind, erfordert die Ermittlung der einzelnen Energieeigenwerte E_i des Moleküls $[Cu\,Cl_2\,py_2]$ die Lösung eines Säkularproblems der Form $|H_{ij} - G_{ij} \cdot E| = 0$. Verwendet man dabei solche Linearkombinationen von Partnerfunktionen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe C_{2v} transformieren (vgl. Tab. 5), so zerfällt das Säkularproblem in Probleme niedrigeren Grades.

---

[19] M. Wolfsberg and L. Helmholz, J. chem. Physics **20** (1952) 837.

[20] L. Pauling and G. W. Wheland, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 2086. G. P. Nordheim and H. Sponer, J. chem. Physics **20** (1952) 286.

[21] R. Daudel, R. Lefebre and C. Moser, Quantum Chemistry, N.Y. 1959.

Tabelle 4. *Einelektronenenergien und Eigenfunktionen des Pyridins in der LCAO-MO-Näherung*

Symmetrie	Eigenwerte E_i in Einheiten β	LCAO-MOs
b_2	2,907 β	$\psi_0 = 0{,}7672\,\varphi_1 + 0{,}3483\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}1581\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}1090\,\varphi_4$
b_2	1,510 β	$\psi_{1+} = 0{,}3639\,\varphi_1 - 0{,}0892\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}4764\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0{,}6307\,\varphi_4$
a_2	1,133 β	$\psi_{1-} = -0{,}5377\,(\varphi_2 - \varphi_6) - 0{,}4750\,(\varphi_3 - \varphi_5)$
b_2	$-0{,}383\ \beta$	$\psi_{2+} = 0{,}4230\,\varphi_1 - 0{,}5040\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0{,}1036\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0{,}5410\,\varphi_4$
a_2	$-0{,}883\ \beta$	$\psi_{2-} = 0{,}4675\,(\varphi_2 - \varphi_6) + 0{,}5300\,(\varphi_3 - \varphi_5)$
b_2	$-1{,}785\ \beta$	$\psi_3 = 0{,}1707\,\varphi_1 - 0{,}3235\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0{,}4850\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0{,}5430\,\varphi_4$

Tabelle 5. *Symmetrie-orbitals für* $[Cu\,Cl_2\,py_2]$ (C_{2v})

Irreduzible Darstellung	Orbitals des Zentralions	Liganden-orbitals			
		$\sigma\,Cl$	$\pi\,Cl$	$\sigma\,py$	$\pi\,py$
A_1	$3d_{xy}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_z$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi y_1+\pi y_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3+\sigma_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi y_3^{B_2}+\pi y_4^{B_2})$
A_2	$3d_{x^2-y^2}$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi x_1+\pi x_2)$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi y_3^{A_2}+\pi y_4^{A_2})$
B_1	$\frac{1}{\sqrt{2}}(3d_{xz}+3d_{yz})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi y_1-\pi y_2)$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi y_3^{A_2}-\pi y_4^{A_2})$
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(4p_x+4p_y)$				
B_2	$\frac{1}{\sqrt{2}}(3d_{xz}-3d_{yz})$		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi x_1-\pi x_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_3-\sigma_4)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi y_3^{B_2}-\pi y_4^{B_2})$
	$\frac{1}{\sqrt{2}}(4p_x-4p_y)$				

Die Bestimmung der Coulombintegrale $H_{ii} \equiv \alpha_i$ erfolgte auf Grund der Annahme[22], daß ihre Differenzen den Differenzen der zugehörigen Elektronegativitäten x_i proportional sein sollen

$$\alpha_i - \alpha_j \cong -(x_i - x_j),$$

wenn dabei

$$x_A \cong \frac{I_A + E_A}{2}$$

ist und I_A die Ionisierungsenergie des Atoms A, E_A seine Elektronegativität bedeuten. H_{dd} für den Grundzustand des Cu^{2+}-Ions wurde willkürlich gleich -10 eV gesetzt. Die Nichtdiagonalelemente H_{ij} wurden durch die Beziehung[19]

$$H_{ij} = K_{\sigma,\pi} \cdot G_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}$$

[22] R. S. Mulliken, J. Chim. physique **46** (1949) 497, 675; A. Laforgue, J. Chim. physique **46** (1949) 568.

angenähert. Dabei wurden die Konstanten K_σ für σ-Überlappung und K_π für π-Überlappung gleich 1,67 bzw. 2,00 gesetzt. Die Nichtorthogonalitätsintegrale G_{ij} lassen sich durch die konventionellen[23] Überlappungsintegrale S_{ij} ausdrücken, wenn die enthaltenen Wellenfunktionen auf äquivalente Bahnfunktionen transformiert werden, die entsprechend den in die Liganden gelegten Koordinatenvektoren orientiert sind.

Die Zahlenwerte der interessierenden Überlappungsintegrale S_{ij} können den einschlägigen Tabellenwerken[24,25,26] entnommen werden. Da diese Werte unter Benutzung Slaterscher Radialanteile[27]

$$R(r) = r^n \cdot e^{-\alpha r}$$

mit $\alpha = Z^*/n$ berechnet wurden, die Slater-Funktionen in ihrem Außenbereich jedoch von SCF-Funktionen stark abweichen, haben wir die α-Werte nach Craig[24] berichtigt, indem wir $\alpha_{Cu} = \alpha_{Cl^-} = 1{,}80$ gesetzt haben. Für die Abstände *Cu—N* und *Cu—Cl* wurden die entsprechenden Abstände im Kristall[9] von 2,02 bzw. 2,28 Å eingesetzt. Es wurde angenommen, daß die Winkel am Zentralion dem Tetraederwinkel gleich sind. Die Überlappungsintegrale für $4s2p_\sigma$ und $4p_\pi 2p_\pi$ wurden zwischen den Werten der Integrale für $3s2p_\sigma$ und $5s2p_\sigma$ bzw. zwischen denen für $3p_\pi 2p_\pi$ und $5p_\pi 2p_\pi$ interpoliert. Bei den Überlappungsintegralen zwischen $3d_\pi$- bzw. $4p_\pi$-Funktionen am Zentralion und den Molekülbahnen der Pyridinliganden wurde die Wheland-Korrektur[21] für die Eigenüberlappung der Bahnfunktionen berücksichtigt. Die erhaltenen Werte der Nichtorthogonalitätsintegrale G_{ij} sind im Anhang angegeben. Die Wechselwirkung der Liganden untereinander wurde vernachlässigt.

Das nun vorliegende Säkularproblem ist in Teilprobleme vom Grade 11 (A_1), 4 (A_2), 6 (B_1) und 8 (B_2) zerfallen, die vom Typ der geränderten Determinanten[28] sind. Da die Energie auch in allen Nichtdiagonalgliedern auftritt, wurden die Wurzeln dieser Eigenwertprobleme nach dem Verfahren der gebrochenen Iteration von Wielandt[29] mittels einer elektronischen Rechenmaschine vom Typ IBM 650 ermittelt.

Das auf diese Weise erhaltene Termsystem, das von unten an mit den zur Verfügung stehenden 37 Elektronen besetzt werden muß,

---

[23] R. S. Mulliken, J. physic. Chem. **56** (1952) 295.

[24] D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel and L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1954**, 332, 354.

[25] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff, J. chem. Physics **17** (1949) 1248.

[26] H. H. Jaffé, J. chem. Physics **21** (1953) 258; H. H. Jaffé and G. O. Doak, J. chem. Physics **21** (1953) 196.

[27] J. C. Slater, Physic. Rev. **36** (1930) 57.

[28] G. Kowalewski, Determinantentheorie, Leipzig 1909.

[29] R. Zurmühl, Matrizen, Berlin 1958, S. 287.

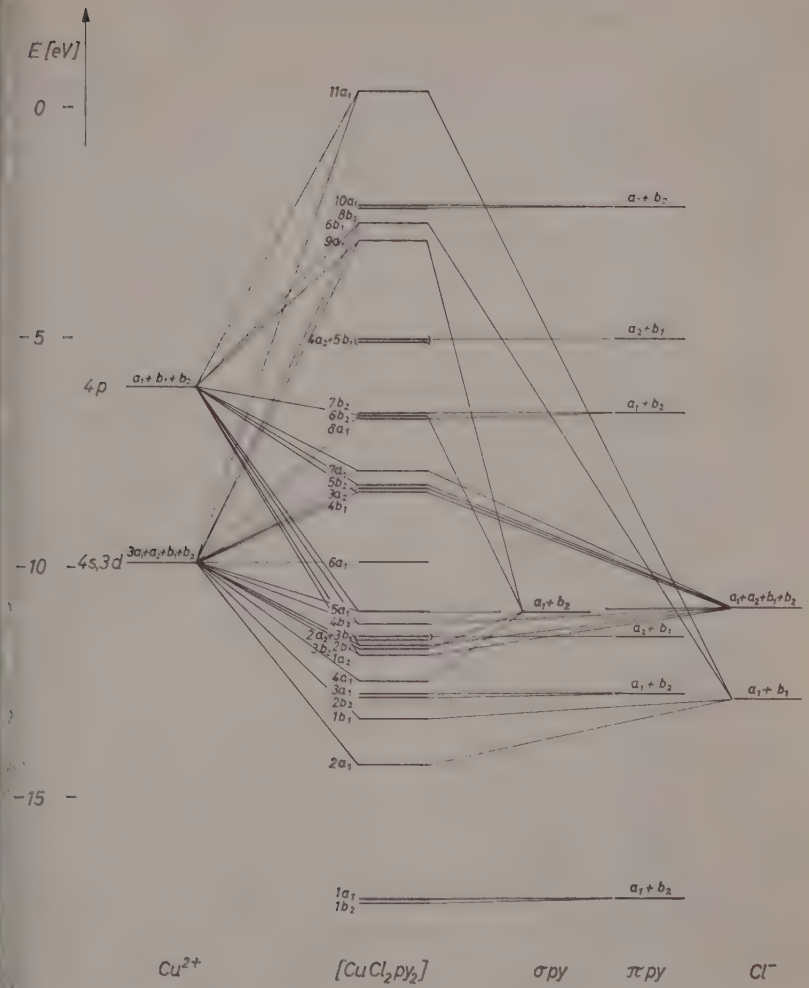


Abb. 2. Einelektronenzustände des Moleküls $[Cu\,Cl_2\,py_2]$ in der MO-Näherung bei Annahme der Symmetrie C_{2v}

Der größeren Übersichtlichkeit wegen wurde die geringe Wechselwirkung mit den π-Elektronenzuständen des Pyridinliganden nicht durch verbindende Striche angedeutet. Die Aufspaltung der bindenden und antibindenden π-Elektronenzustände ist überhöht gezeichnet. Die durch eine Klammer zusammengefaßten Zustände sind entartet.

zeigt Abb. 2. Diesem Termsystem darf naturgemäß keine quantitativ völlig richtige Bedeutung beigemessen werden, da alle in dem auftretenden Säkularproblem enthaltenen Integrale H_{ij} und G_{ij} nur näherungsweise und unter der Annahme tetraedrischer Koordination um das Zentralion ermittelt werden konnten.

Man erkennt, daß es durch die Ausbildung von σ-Bindungen zu einer beträchtlichen Wechselwirkung der Zustände kommt. Auch die π-Bindung zu den Halogenliganden führt zu einem vergleichsweise großen Absinken der bindenden Zustände. Demgegenüber ist der π-Bindungseffekt des heteroaromatischen π-Elektronensystems des Pyridinliganden so gering, daß die Stabilisierung der bindenden Zustände der Symmetrie $A_1 + B_2$ in der Darstellung der Abb. 2 kaum zu erkennen ist. Die Zustände der Symmetrie $A_2 + B_1$ sind sogar nichtbindend. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da das Auftreten geränderter Determinanten im Säkularproblem bereits auf eine geringe Wechselwirkung der beteiligten Zustände hinweist. Zugleich wird damit eine nachträgliche Rechtfertigung für das früher von uns benutzte Störungsverfahren[3] zur Behandlung der Verschiebung der Ligandenbande gegeben.

Die Besetzung der in der verwandten Näherung erhaltenen Einelektronenzustände unter Beachtung des Pauli-Prinzips führt zu der Konfiguration des Grundzustandes

$$[(1b_2)^2\,(1a_1)^2\,(2a_1)^2\,(1b_1)^2\,(2b_2)^2\,(3a_1)^2\,(4a_1)^2\,(1a_2)^2\,(3b_2)^2\,(2b_1)^2$$

$$(2a_2^{non})^2\,(3b_1^{non})^2\,(4b_2)^2\,(5a_1)^2]\,(6a_1^{non})^2\,(4b^*_1)^2\,(3a^*_2)^2\,(5b^*_2)^2\,(7a^*_1),$$

wobei die energetische Reihenfolge der in eckiger Klammer stehenden Zustände etwas unsicher ist. Die tiefliegenden Zustände $2a_1$, $1b_1$, $4a_1$ und $3b_2$ werden zur Ausbildung von σ-Bindungen benutzt, was der bei der Symmetrie C_{2v} erwarteten d^2sp-Hybridisierung entspricht. Die restlichen Zustände können π-Bindungsanteile enthalten. Die genaue Aufeinanderfolge der höchsten besetzten Zustände bei den hier interessierenden Komplexverbindungen wird weiter unten ausführlich diskutiert.

Führt man die gleiche Behandlung für den Fall durch, daß die Ebenen der beiden Pyridinringe parallel zu σ'_v stehen, so nehmen mehrere Energieeigenwerte komplexe Werte an. Obwohl keine Strukturuntersuchungen an Lösungen von $[Cu\,Cl_2\,py_2]$ durchgeführt worden sind, ist dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Winkel zwischen der Ebene der beiden Pyridinringe und σ'_v nahe bei 90° liegt.

D. Diskussion der möglichen Übergänge

Vom tetraedrischen β-$[CoCl_2py_2]$ abgesehen, dürften die $[MeX_2py_2]$-Verbindungen im kristallisierten Zustand bezüglich des Me^{2+}-Zentralions in erster Näherung quadratisch planare Anordnung[9] mit trans-ständigen Liganden (Symmetrie D_{2h}) aufweisen. In geeigneten Lösungsmitteln sind — sofern sich die Verbindungen darin unzersetzt lösen — mehr oder weniger große Abweichungen von der D_{2h}-Symmetrie in Richtung zur tetraedrischen Symmetrie C_{2v} zu erwarten.

Die MO-Behandlung der Verbindung $[CuCl_2py_2]$ wurde unter der Annahme durchgeführt, daß das freie Molekül die Symmetrie C_{2v} aufweist und die Winkel zwischen den Liganden dem Tetraederwinkel sehr nahe kommen. Daß die Symmetrie in Lösung jedenfalls nicht genau D_{2h} sein dürfte, ist aus der erhöhten Intensität der langwelligen Zentralionenbande des $[CuBr_2py_2]$ zu schließen; denn dies deutet auf das Fehlen eines Symmetriezentrums hin, welches bei der trans-planaren Anordnung vorhanden sein müßte. Wegen des kleineren Radius des Cl^--Ions im Vergleich zum Br^--Ion dürfte die Abweichung von der ebenen Anordnung beim $[CuCl_2py_2]$ wahrscheinlich etwas geringer sein.

Für die relative Lage der obersten besetzten antibindenden Zustände des Moleküls $[CuCl_2py_2]$ lassen sich — nimmt man zunächst einmal die Symmetrie D_{2h} an — qualitativ folgende Überlegungen anführen: Geht man von einer Komplexverbindung $[MA_6]$ der Symmetrie O_h aus, so wird bei Verzerrung der Ligandenanordnung in Richtung der z-Achse unter Übergang zur Symmetrie D_{4h} der Zustand $d^*_{z^2}$ stärker stabilisiert als der Zustand $d^*_{x^2-y^2}$. Der Zustand $^*_{x^2-y^2}$ ist auch bei planaren Komplexen $[MA_4]$ der oberste Zustand. Bei planaren Kupferkomplexen mit heterocyclischen Liganden kann dies durch Untersuchungen der Anisotropie des g-Faktors sowie der Feinstruktur der paramagnetischen Resonanzabsorption[30,31] erhärtet werden. Der nächst tiefere Zustand ist bei Annahme starker Tetragonalität der Zustand d^*_{xy}. Man kann vermuten, daß auch beim Ersatz zweier heterocyclischer Liganden durch Halogenionen ($[MA_2B_2]$, Symm. D_{2h}) der Zustand $d^*_{x^2-y^2}$ seine relative Lage beibehält.

Bei einer Auslenkung der Liganden aus der durch sie gebildeten Ebene erhält man jedoch eine Anordnung der Symmetrie C_{2v}, bei der

[30] J. F. Gibson, D. J. E. Ingram and D. Schonland, Discuss. Faraday Soc. **26** (1958) 72.

[31] J. S. Griffith, Discuss. Faraday Soc. **26** (1958) 81.

der Zustand $d^*_{x^2-y^2}$ energetisch wesentlich stabiler sein sollte der Zustand d^*_{xy}. Geht man nämlich umgekehrt von einer tetraedischen Ligandenanordnung aus, indem man zwei Liganden sukzessive von den übrigen verschieden macht ($[MA_2B_2]$ Symm. C_{2v}), so geht der Zustand d^*_{xy} aus dem bei der Symmetrie T_d höher liegenden Zustand t_2, der Zustand $d^*_{x^2-y^2}$ aus dem tieferliegenden Zustand e hervor.

Da die Lage des Überschneidungspunktes der Zustände $d^*_{x^2-y^2}$ und d^*_{xy} nicht genauer festgelegt werden kann, andererseits jedoch Ab-

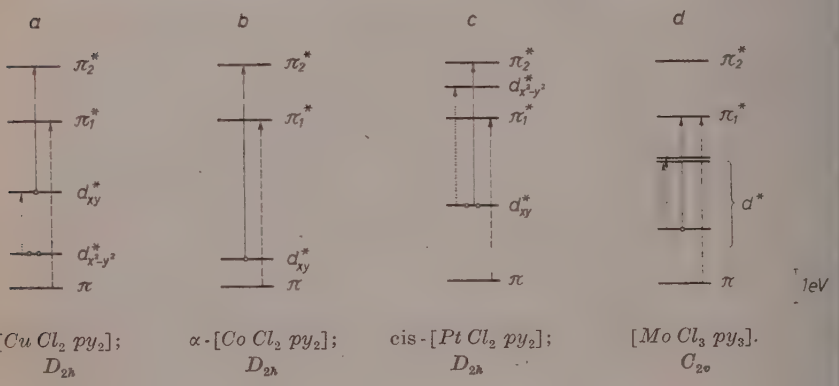


Abb. 3. Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden in der Einelektronennäherung.

Es wurden nur die für die Interpretation der Spektren benötigten Einelektronenzustände gezeichnet. Ebenso wurde auch nur die Elektronenbesetzung der obersten Zustände gekennzeichnet. Die Lage der Zustände wurde aus den Spektren entnommen. (*a*) und (*b*) wurden für den Fall gezeichnet, daß der Zustand d^*_{xy} der oberste besetzte *d*-Zustand ist.

weichungen von der Symmetrie D_{2h} in Richtung zur Symmetrie C_{2v} in Betracht gezogen werden müssen, wäre der energetisch höchste besetzte Einelektronenzustand bei allen Verbindungen $[MeCl_2py_2]$ mit $Me^{2+} = Mn, Co, Ni, Cu$ entweder der Zustand $d^*_{x-y^2}$ oder der Zu-

stand d^*_{xy}. Wegen des normal magnetischen Verhaltens[32] dieser Komplexe wird er jeweils von einem Elektron besetzt.

Es erhebt sich nun die Frage, wie man verstehen kann, daß bei den oben angeführten $[MeCl_2py_2]$-Komplexen nur bei der Kupferverbindung die Elektronenübergangsbande des Pyridins beobachtet wird.

Für die qualitative Diskussion der interessierenden Übergänge genügt es, wenn wir die Energiedifferenzen der Einelektronenzustände näherungsweise mit den Übergangsenergien gleichsetzen*. Man erkennt, daß die bei $[CuCl_2py_2]$ und $[CuBr_2py_2]$ bei 29410 cm^{-1} und 24390 cm^{-1} auftretende Elektronenübergangsbande durch den Übergang eines Elektrons vom höchsten besetzten Einelektronenzustand(d^*_{xy} oder $d^*_{x^2-y^2}$) in den zweitnächsten leeren π-Zustand des Pyridinliganden (π_2^*) gedeutet werden kann (vgl. Abb. 3a).

Auf Grund der Auswahlregeln ergibt sich, daß bei der Symmetrie D_{2h} der Übergang von d^*_{xy} zum niedrigsten antibindenden π-Elektronenzustand π_1^* verboten, der Übergang zum Zustand π_2^* dagegen erlaubt ist.

Da sich nämlich die Komponenten des Ortsvektors $\vec{r}$ bei der Symmetrie D_{2h} nach den irreduziblen Darstellungen B_{1u}, B_{2u} und B_{3u} transformieren, der Zustand d^*_{xy} nach B_{1g} und der Zustand π_1^* nach $B_{1u} + B_{3g}$, ist wegen

$$B_{1g} \times (B_{1u} + B_{3g}) = A_u + A_g$$

der Übergang $d^*_{xy} \rightarrow \pi_1^*$ symmetrieverboten. Der Zustand π_2^* transformiert sich nach $A_u + B_{2g}$. Der Übergang $d^*_{xy} \rightarrow \pi_2^*$ ist wegen

$$B_{1g} \times (A_u + B_{2g}) = B_{1u} + A_g$$

symmetrieerlaubt**.

Andererseits ist der Übergang vom Zustand $d^*_{x^2-y^2}$ nach π_1^* erlaubt, der Übergang nach π_2^* verboten. Als mögliche Übergänge kommen

---

* Die Übergangsenergien würden sich genau genommen erst bei Einschaltung der Elektronenwechselwirkung ergeben.

** Das Übergangsmoment $f_{mn} = \int \psi_m^* \left(\sum_i \vec{r_i}\right) \psi_n \, d\tau$ ist nur dann von Null verschieden, wenn das direkte Produkt der Darstellungen der Eigenfunktionen von Ausgangs- und Endzustand mindestens eine der Darstellungen enthält, nach denen sich die Komponenten des Vektors $\vec{r}$ transformieren.

[32] G. Foex, Constantes Sélectionnées Diamagnétisme et Paramagnétisme, Paris 1957.

daher die Übergänge $d^*_{xy} \rightarrow \pi_2^*$ und $d^*_{x^2-y^2} \rightarrow \pi_1^*$ in Frage. Aus energetischen Gründen ist es näherliegend, die beobachtete Bande dem Übergang $d^*_{xy} \rightarrow \pi_2^*$ zuzuordnen. Da die obigen Auswahlregeln auch bei den übrigen Komplexen der Reihe gelten, wäre grundsätzlich bei allen Verbindungen $[MeX_2py_2]$ eine dem Übergang $d^*_{xy} \rightarrow \pi_2^*$ zuzuordnende Bande zu erwarten.

Da der π-Bindungsanteil nur eine untergeordnete Rolle spielt, wird die energetische Lage der π-Elektronenzustände des Pyridinliganden insbesondere durch die Größe der Differenz zwischen den Coulombintegralen des Zentralions und des *N*-Atoms des Pyridinliganden bestimmt. Setzt man diese Differenz der Differenz der entsprechenden Elektronegativitäten proportional[22], so ist man wegen der geringen Unterschiede in den Elektronegativitäten* der verschiedenen Zentralionen nicht in der Lage, das Nichtauftreten der Elektronenübergangsbande des Pyridins bei der *Mn*-, *Co*- und *Ni*-Verbindung zu verstehen.

Eine qualitative Diskussion der Kristallfeldstabilisierungsenergie zeigt jedoch, daß die Bande nur bei der Kupferverbindung ins beobachtbare Spektralgebiet fallen sollte.

Bei der Methode des starken Feldes ergibt sich die Kristallfeldstabilisierungsenergie (CFSE) im oktaedrischen Fall als Differenz zwischen der Gesamtenergie der $d\varepsilon$ (t_{2g})- und der $d\gamma$ (e_g)-Zustände, die gemäß $d\varepsilon^n d\gamma^m$ mit $m+n$ Elektronen zu besetzen sind, wobei jedes $d\varepsilon$-Elektron $-4Dq$ und jedes $d\gamma$-Elektron $+6Dq$ beiträgt. In der MO-Theorie entspricht ihr die Differenz zwischen der Gesamtenergie der bindenden und der Energie der besetzten antibindenden Zustände, die wesentlichen *d*-Charakter besitzen. Für die Verbindungen $[MeCl_2py_2]$ (Symmetrie D_{2h}) kann man als eine grobe Abschätzung der Kristallfeldstabilisierungsenergie die für planare $[MA_4]$-Komplexe (Symmetrie D_{4h}) in Tab. 6, Spalte 3, angegebenen Werte[33] benutzen, wenn man für Dq näherungsweise den Mittelwert der Dq-Werte von Cl^- und *py* verwendet. Die so erhaltenen Zahlenwerte der CFSE finden sich in Spalte 5. Man erkennt eine Abnahme der CFSE in der Reihe *Cu*, *Ni*, *Co*, *Mn*. Das bedeutet, daß in dieser Reihenfolge die Größe der Aufspaltung der hauptsächlich am Zentralion befindlichen Zustände in bindende und

* Bezüglich der Werte der Elektronegativitäten der beteiligten Zentralionen vgl. z.B.[21].

[33] F. Basolo and R.G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions, New York, 1958.

antibindende geringer wird. Da dabei der oberste besetzte Einelektronenzustand in bezug auf die antibindenden π-Zustände des Pyridinliganden absinkt, wird der Übergang $d^*_{xy} \rightarrow \pi^*_2$ (bzw. $d^*_{x^2-y} \rightarrow \pi^*_1$) immer weiter ins kurzwellige UV verschoben (vgl. Abb. 3b).

Tabelle 6. *Abgeschätzte Kristallfeldstabilisierungsenergie der Verbindungsreihe* $[Me\ Cl_2\ py_2]$ *bei quadratisch-planarer Anordnung* (D_{2h})

Konfiguration	Zentralion	CFSE bei $[MeA_4]$ (D_{4h})	$\frac{Dq_{ol} + Dq_{py}}{2}$ mittlerer Dq-Wert	CFSE bei $[MeCl_2\ py_2]$ (D_{2h})
d^9	Cu^{2+}	12,28 Dq	1260 cm^{-1}	15480 cm^{-1}
d^8	Ni^{2+}	14,56 Dq	850 cm^{-1}	12370 cm^{-1}
d^7	Co^{2+}	10,28 Dq	970 cm^{-1}	9970 cm^{-1}
d^5	Mn^{2+}	0	780 cm^{-1}	0

Das Auftreten einer Elektronenübergangsbande des Pyridins bei planaren diamagnetischen $[Pt\ X_2\ py_2]$-Komplexen (Elektronenkonfiguration des Zentralions d^8), bei denen der Zustand $d^*_{x^2-y^2}$ der oberste sein dürfte, ist leicht zu verstehen, da in der 5*d*-Reihe die Aufspaltung der Zustände des Zentralions wesentlich größer ist ($d\pi$-$p\pi$-Bindungsanteile), so daß auch Übergänge von energetisch niedriger liegenden Zuständen wie dem Zustand d^*_{xy} zum Zustand π_2* ins beobachtbare Spektralgebiet fallen können (vgl. Abb. 3c).

Bei den d^3-Komplexen $[Mo\ Cl_3\ py_3]$ und $[Cr\ Cl_3\ py_3]$ beobachtet man die Elektronenübergangsbande des Pyridins nur bei der ersten Verbindung. Bei der Mehrzahl der diamagnetischen Iridium(III)-Komplexe mit Pyridinliganden findet man sie ebenfalls, nicht dagegen bei den Komplexverbindungen des Rh^{III} (d^6-Systeme). Die entsprechenden Übergänge müssen hier von einem Spaltprodukt des t_{2g}-Terms ausgehen und sollten wegen der in Teil B angeführten Überlegungen zum Zustand π_1* führen (vgl. Abb. 3d).

Die CFSE beträgt bei oktaedrischen d^3-Systemen 12 Dq, bei diamagnetischen d^6-Systemen 24 Dq[33]. Unter Verwendung eines mittleren Dq-Wertes (Mittelwert zwischen Cl^- und py) von 1745 bzw. 2525 cm^{-1} für Cr^{3+} bzw. Mo^{3+} ergibt sich zwischen $[Cr\ Cl_3\ py_3]$ und $[Mo\ Cl_3\ py_3]$ eine Zunahme der CFSE um 9350 cm^{-1}. Entsprechend ist die CFSE von $[Ir\ Cl_3\ py_3]$ um 14600 cm^{-1} größer als die von $[Rh\ Cl_3 py_3]$. Diese Zahlen lassen qualitativ verstehen, daß die Elektronenübergangs-

bande des Pyridinliganden jeweils bei den Komplexen mit demjenigen Zentralion beobachtet wird, das der höheren Übergangsmetallperiode angehört. Bei den Komplexen des Cr^{3+} und Rh^{3+} sollte sie ins kurzwellige UV fallen.

Vergleicht man schließlich die Komplexe von Mo^{3+} und Rh^{3+} untereinander, so läßt der Unterschied in den Redoxpotentialen[34] von Mo^{3+}/Mo^{4+} und Rh^{3+}/Rh^{4+} [E_0 (Mo^{3+}/Mo^{4+}) = 0,1 eV, E_0 (Rh^{3+}/Rh^{4+}) = 1,43 eV] verstehen, daß die betrachtete Bande bei Pyridinkomplexen des Rh^{3+} bei so kurzen Wellen liegen sollte, daß sie sich der Beobachtung entzieht.

Der Elektronenübergang vom Zentralion zu einem Zustand π_1^* oder π_2^* muß zweifellos davon abhängen, wie leicht das betreffende Elektron vom Zentralion abgegeben werden kann, wofür das Redoxpotential als grobes Maß angesehen werden kann. Da die Größe der Überlappung zwischen Zentralionen- und Ligandenorbitals sich in der gleichen Übergangsmetallperiode nur wenig verändert, dürfte das höhere Redoxpotential die Ursache dafür sein, daß die zugehörige Bande bei Pyridinkomplexen des Rh^{III} erst bei wesentlich kleineren Wellenlängen erwartet werden kann.

Es gelingt also, alle im Spektrum von Pyridinkomplexen auftretenden Banden bestimmten Übergängen zuzuordnen, wobei es eine Frage der Ökonomie der Theorie ist, welche Modellvorstellung man für die einzelnen Arten von Banden verwendet. Für die Deutung der langwelligen Zentralionenbanden haben wir in einer früheren Arbeit die Ligandenfeldtheorie verwendet, für die Interpretation der Ligandenbande des Pyridins die elektrostatische Feldwirkung des Zentralions auf das π-Elektronensystem des Pyridinmoleküls (gegebenenfalls unter Berücksichtigung der Abschirmung durch negativ geladene Liganden). Die Elektronenübergangsbande des Pyridins (und entsprechend die der Halogenionen) kann Übergängen in einem Einelektronentermsystem zugeordnet werden, das man mit Hilfe der MO-Theorie erhält. Eine mehr elektrostatische Betrachtungsweise, wie sie für die langwelligen Zentralionenbanden und die Ligandenbande des Pyridins verwendet wurde, ist hier nicht mehr sinnvoll.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie (Fonds der Chemie) danken wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Der eine von uns (E. K.) ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Stipendiums besonders verbunden. Herrn Prof. Dr. A. Walther sind wir zu Dank verpflichtet, da er uns die Benutzung der elektronischen Rechenanlage IBM 650 des Instituts für praktische Mathematik der TH Darmstadt ermöglicht hat.

---

[34] G. Charlot, Oxydo-Reduction Potentials, Pergamon Press, London, 1958.

Anhang

Nichtorthogonalitätsintegrale $G(i, j)$

$G_{A_1}(s, \sigma_+^{Cl})$	$= \sqrt{2}\ S(3p_\sigma^{Cl}, 4s)$	0,405
$G_{A_1}(p_z, \sigma_+^{Cl})$	$= \sqrt{2/3}\ S(3p_\sigma^{Cl}, 4p_\sigma)$	0,286
$G_{A_1}(d_{xy}, \sigma_+^{Cl})$	$= 2/\sqrt{3}\ S(3p_\sigma^{Cl}, 3d_{x^2-y^2})$	0,244
$G_{A_1}(d_{z^2}, \sigma_+^{Cl})$	$= \sqrt{2/3}\ S(3p_\sigma^{Cl}, 3d_{z^2})$	0,172
$G_{A_1}(s, \pi y_+^{Cl})$	$=$	0
$G_{A_1}(p_z, \pi y_+^{Cl})$	$= 2/\sqrt{3}\ S(3p_\pi^{Cl}, 4p_\pi)$	0,116
$G_{A_1}(d_{xy}, \pi y_+^{Cl})$	$=$	0
$G_{A_1}(d_{z^2}, \pi y_+^{Cl})$	$=$	0
$G_{A_1}(s, \sigma_+^{py})$	$= \sqrt{2}\ S(2p_\sigma^{N}, 4s)$	0,301
$G_{A_1}(p_z, \sigma_+^{py})$	$= -\sqrt{2/3}\ S(2p_\sigma^{N}, 4p_\sigma)$	−0,225
$G_{A_1}(d_{xy}, \sigma_+^{py})$	$\approx -2/\sqrt{3}\ S(2p_\sigma^{N}, 3d_{x^2-y^2})$	−0,244
$G_{A_1}(d_{z^2}, \sigma_+^{py})$	$= \sqrt{2/3}\ S(2p_\sigma^{N}, 3d_{z^2})$	0,172
$G_{A_2}(d_{x^2-y^2}, \pi x_+^{Cl})$	$\approx -2/\sqrt{3}\ S(3p_\pi^{Cl}, 3d_{xy})$	−0,162
$G_{B_1}(p_+, \sigma_-^{Cl})$	$= 2/\sqrt{3}\ S(3p_\sigma^{Cl}, 4p_\sigma)$	0,406
$G_{B_1}(d_+, \sigma_-^{Cl})$	$\approx \sqrt{2}\ S(3p_\sigma^{Cl}, 3d_{x^2-y^2})$	0,141
$G_{B_1}(p_+, \pi y_-^{Cl})$	$= \sqrt{2/3}\ S(3p_\pi^{Cl}, 4p_\pi)$	0,082
$G_{B_1}(d_+, \pi y_-^{Cl})$	$= 2/\sqrt{3}\ S(3p_\pi^{Cl}, 3d_{xy})$	0,162
$G_{B_2}(p_-, \pi x_-^{Cl})$	$= \sqrt{2}\ S(3p_\pi^{Cl}, 4p_\pi)$	0,141
$G_{B_2}(d_-, \pi x_-^{Cl})$	$= \sqrt{2/3}\ S(3p_\pi^{Cl}, 3d_\pi)$	0,114
$G_{B_2}(p_-, \sigma_-^{py})$	$= 2/\sqrt{3}\ S(2p_\sigma^{N}, 4p_\sigma)$	0,319
$G_{B_2}(d_-, \sigma_-^{py})$	$\approx -\sqrt{2}\ S(2p_\sigma^{N}, 3d_{xz})$	−0,141

	$1B_2$	$2B_2$	$3B_2$	$4B_2$
$G_{A_1}(s, \pi y_+^{py})$	0	0	0	0
$G_{A_1}(p_z, \pi y_+^{py})$	−0,091	−0,031	−0,021	−0,005
$G_{A_1}(d_{xy}, \pi y_+^{py})$	0	0	0	0
$G_{A_1}(d_{z^2}, \pi y_+^{py})$	0	0	0	0
$G_{B_2}(p_-, \pi y_-^{py})$	−0,064	−0,022	−0,015	−0,004
$G_{B_2}(d_-, \pi y_-^{py})$	0,084	0,028	0,019	0,007

$$G_{A_2}(d_{x^2-y^2}, \pi y_+^{py})^{1A_2} = G_{A_2}(d_{x^2-y^2}, \pi y_+^{py})^{2A_2} = G_{B_1}(p_+, \pi y_-^{py})^{1A_2} =$$

$$= G_{B_1}(d_+, \pi y_-^{py})^{1A_2} = G_{B_1}(p_+, \pi y_-^{py})^{2A_2} = G_{B_1}(d_+, \pi y_-^{py})^{2A_2} = 0$$

Hierbei sind die leicht verständlichen Abkürzungen $p_+ = 1/\sqrt{2}\ (p_x + p_y)$, $d_+ = 1/\sqrt{2}\ (d_{xz} + d_{yz})$ und entsprechend p_- und d_- benutzt worden.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 168–170 (1961)

Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of β:β-methyl-ethyl-glutaric Acid

By

L. D. C. Bok and D. H. Meiring

Chemistry Department, University of the O.F.S., Bloemfontein

Received April 24, 1961

The rate of exchange of the alpha-hydrogen atoms of β:β-methyl-ethyl-glutaric acid with those of the solvent water has been investigated at 145.9°, 156.9°, and 170.2° both in the forward and reverse directions.

Introduction

The effect of substituents in fatty acids on the mobility of the alpha-hydrogen atoms is being studied by determining the rate of hydrogen exchange between solute and solvent. In previous work[1,2,3] this rate was determined for thioglycollic acid, glutaric acid, citric acid, β-methylglutaric acid, β:β-dimethylglutaric acid, and α-methylglutaric acid. The exchange of β:β-methyl-ethyl-glutaric acid has now been investigated to find the influence of a $CH_3 - \overset{|}{\underset{|}{C}} - C_2H_5$ group on the neighbouring carbon atom.

Experimental

The experimental procedure was the same as that previously reported[1].

At room temperature the required amount of the acid was not completely soluble in the D_2O taken (about 0.1 g. acid in 0.5 ml. D_2O),

[1] L. D. C. Bok und P. J. Steyn, Z. physik. Chem. Neue Folge **15** (1958) 1.

[2] L. D. C. Bok und O. A. Swanepoel, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 90.

[3] L. D. C. Bok, O. A. Swanepoel und D. H. Meiring, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 348.

but it dissolved completely at the temperature of the exchange experiments.

Calculation of the first order velocity constants was carried out on the assumption that only the hydrogens in alpha-positions exchange[1].

Results

Table 1. *Forward exchange of β:β-methyl-ethyl-glutaric acid*
(Protium-rich solute + deuterium-rich solvent)

Temp. °C.	Time Hours	$\%D_2O$ after time t hours.	Velocity Constant k (hours^{-1})
145.9	14.00	5.09	0.01402
145.9	32.00	10.29	0.01377
145.9	48.75	14.70	0.01483
145.9	72.75	18.64	0.01453
145.9	88.50	20.20	0.01388
145.9	112.00	23.54	0.01551
145.9	145.25	25.50	0.01536
		Average	0.01456
156.9	29.50	13.61	0.02194
156.9	53.50	20.66	0.02382
156.9	72.50	22.96	0.02246
156.9	96.50	25.70	0.02382
156.9	114.00	26.37	0.02250
		Average	0.02291
170.2	17.00	13.61	0.03807
170.2	28.50	18.65	0.03712
170.2	44.00	23.31	0.03847
170.2	59.75	25.81	0.03912
170.2	78.00	26.96	0.03688
170.2	94.50	27.81	0.03836
		Average	0.03800

Table 2. *Reverse exchange of β:β-methyl-ethyl-glutaric acid*
(Deuterium-rich solute + protium-rich solvent)

Temp. °C.	Time Hours	$\%D_2O$ after time t hours.	Velocity Constant k (hours^{-1})
145.9	0	25.50	
145.9	30.00	19.23	0.009404
145.9	60.00	14.26	0.009688
145.9	88.00	11.03	0.009526
145.9	119.00	8.57	0.009164
145.9	136.00	7.53	0.008970
		Average	0.009350
156.9	0	26.37	
156.9	35.00	15.55	0.01510
156.9	59.50	10.94	0.01479
156.9	80.00	7.75	0.01531
156.9	104.50	5.24	0.01547
156.9	120.00	4.39	0.01494
		Average	0.01512
170.2	0	27.81	
170.2	21.50	16.39	0.02460
170.2	37.00	11.40	0.02410
170.2	61.00	6.10	0.02488
170.2	75.75	4.29	0.02468
170.2	98.00	2.56	0.02434
		Average	0.02452

The values of k are reasonably constant at constant temperature, notwithstanding variations in the concentrations of the solutions investigated, and the reaction appears to be of the first order.

For the forward exchange the calculated value of the activation energy is 15.03 K. cal., and the temperature independent factor ($\log A$) is 6.00.

Discussion

If the mobility of the α-hydrogen atoms is due to the electromeric effect of the carboxyl group on the α-carbon atoms, inducing a relatively positive charge on the carbon atom which then repels the proton, the methyl group of β-methylglutaric acid would be expected to reduce the proton mobility, and the effect would be enhanced in β-β-dimethylglutaric acid. Two methyl groups would be expected to be slightly more effective in this respect than a methyl group together with an ethyl group. One would thus expect the exchange velocity to be reduced in the order: glutaric acid, β-methylglutaric acid, β-β-methyl-ethyl-glutaric acid, β-β-dimethylglutaric acid. The half-life periods calculated for the forward reaction at 150°C. are: glutaric acid. 2.6 hours; β-methylglutaric acid, 34.0 hours; β-β-methyl-ethyl-glutaric acid, 39.9 hours; and β-β-dimethylglutaric acid, 64.7 hours. An explanation is still, however, required for the inversion of certain of the relative rates of exchange at other temperatures.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 171–200 (1961)

Über den Einfluß der inneren Beweglichkeit und des Lösungsmittels auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat)

Von

G. V. Schulz und R. Kirste*

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Mit 14 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 24. April 1961)

Der Trägheitsradius gelöster Polymethylmethacrylatmoleküle wird in Abhängigkeit vom Molekulargewicht, vom Lösungsmittel und von der Temperatur untersucht. Es werden dabei Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen verwendet.

Am Thetapunkt kann der Trägheitsradius $\bar{r}_\Theta$ in einfacher Weise aus der Viskositätszahl $[\eta]_\Theta$ berechnet werden. Bei anderen Temperaturen ist die Beziehung zwischen $\bar{r}$ und $[\eta]$ komplizierter; in einem größeren Bereich ergibt sich mit guter Näherung $[\eta] \sim \alpha^{2,43}$, wobei α der Expansionskoeffizient ist.

Der „ungestörte" Trägheitsradius $\bar{r}_\Theta$ nimmt bei Polymethylmethacrylaten mit der Temperatur zu; das Fadenmolekül wird mit wachsender Temperatur scheinbar steifer. Für diesen Effekt kommen zwei Ursachen in Betracht: Eine Form des Drehbehinderungspotentials, die zu einer statistischen Bevorzugung helixartiger Konformationen führt, bzw. eine Konkurrenz zwischen den Rotationsfreiheitsgraden der Substituenten und der Hauptkette.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Expansionskoeffizienten $\alpha \equiv \bar{r}/\bar{r}_\Theta$ ist fast ausschließlich eine Funktion des 2. Virialkoeffizienten A_2. Zusätzliche individuelle Einflüsse der Lösungsmittel sind beim Polymethylmethacrylat nicht feststellbar.

I. Einleitung

Die Eigenschaften makromolekularer Lösungen hängen zum großen Teil von der Gestalt der Makromoleküle ab. Handelt es sich um statistisch geknäuelte Fadenmoleküle, so ist deren Gestalt durch

* Dissertation Mainz 1960 (2. Teil) D 77; 1. Teil: Z. physik. Chem. Neue Folge **27** (1961) 301.

den Trägheitsradius $\bar{r}$ des Knäuels charakterisiert, der durch die Gleichung

$$\bar{r} \equiv \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} r_i^2 \right\rangle^{1/2} \tag{1}$$

definiert ist. Hierbei ist N die Anzahl der Einheiten des Makromoleküls (z.B. der Grundmoleküle oder der Kettenatome), r_i der Abstand der i^{ten} Einheit vom Schwerpunkt des Knäuels. Wir schreiben zur Vereinfachung $\bar{r}$ statt $\langle r^2 \rangle^{1/2}$.

Der Trägheitsradius hängt von der Zahl n und dem Abstand l der Kettenatome, dem Valenzwinkel $(180^\circ - \vartheta)$, der Art und Zahl der Substituenten und der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ab. Eyring[1] zeigte, daß der Trägheitsradius in einem „indifferenten" Lösungsmittel bei freier Drehbarkeit um die Valenzachse der Beziehung

$$\overline{r_f^2} = \frac{n \cdot l^2}{6} \frac{1 + \cos\vartheta}{1 - \cos\vartheta} \tag{2}$$

gehorcht. Befinden sich in der Kette n Kohlenstoffatome mit dem Abstand $l = 1{,}54$ Å und ist $\cos\vartheta = {}^1/_3$ (Tetraederwinkel), so ergibt sich

$$\overline{r_f^2} = \frac{n}{3} 1{,}54^2$$

bzw.

$$\bar{r}_f = 0{,}89\sqrt{n}\ \text{Å}. \tag{3}$$

In Wirklichkeit weicht, wie schon lange bekannt, der Trägheitsradius erheblich von Gl. (3) ab. Das ist auf den sterischen Einfluß der an der Hauptkette sitzenden Substituenten sowie die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Die vorliegende Arbeit dient dem Ziel, in Fortsetzung früherer Versuche[2] diese beiden Einflüsse zu trennen.

In einem „indifferenten" Lösungsmittel wirkt sich allein der sterische Einfluß der Substituenten aus. Man nimmt allgemein an, daß das Lösungsmittel die Knäuelgestalt nicht beeinflußt, wenn der 2. Virialkoeffizient A_2 des osmotischen Druckes verschwindet, mit anderen Worten, wenn man sich an einem Thetapunkt befindet. Der Trägheits-

[1] H. Eyring, Physic. Rev. **39** (1932) 746.

[2] G. V. Schulz und H. Craubner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 301.

radius $\bar{r}_\Theta$ bei einer Thetatemperatur sollte demnach unabhängig vom Lösungsmittel sein; seine Temperaturabhängigkeit sollte durch ein vom Drehwinkel φ abhängiges Potential $u(\varphi)$ bestimmt sein[3,4,5].

Um diese Aussagen zu prüfen, muß man $\bar{r}_\Theta$ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Das ist durch Messungen in einer Reihe von Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen möglich, deren Thetapunkte sich über einen größeren Temperaturbereich verteilen. Wie im Abschnitt IV gezeigt werden wird, erweisen sich in den hier untersuchten Systemen die Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische an ihren Thetapunkten tatsächlich als weitgehend indifferent. Ferner zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit von $\bar{r}_\Theta$ nicht durch ein einfaches vom Drehwinkel abhängiges Kraftpotential $u(\varphi)$ darstellbar zu sein scheint.

In guten Lösungsmitteln oder allgemein bei Temperaturen oberhalb der Thetatemperatur ist der Knäuel expandiert. Als Maß dafür benutzt man nach Fox und Flory[6] den Expansionskoeffizienten

$$\alpha \equiv \bar{r}/\bar{r}_\Theta, \tag{4}$$

der vom 2. Virialkoeffizienten abhängt. Die Funktion $\alpha = f(A_2)$ ist von verschiedenen Autoren unter verschiedenen Voraussetzungen berechnet worden. Flory[6,7,8] ersetzt den Knäuel durch eine „Wolke" von Segmenten, deren Dichteverteilung entsprechend einer Gauss-Funktion vom Zentrum nach außen abnimmt, wobei jedoch von dem linearen Zusammenhang der Segmente im Fadenmolekül abgesehen wird. Hierdurch gelingt es, einen geschlossenen Ausdruck für die Funktion $\alpha = f(A_2)$ abzuleiten. Die exaktere Entwicklung des Problems durch Zimm, Stockmayer und Fixman[9,10] führt dagegen zu einer Reihe, von der erst drei Glieder berechnet werden konnten, so daß sie bis jetzt auf die nähere Umgebung von $A_2 = 0$ beschränkt ist. Im Abschnitt VI werden wir zeigen, daß eine Gleichung, die Orofino und Flory[8]

---

[3] P. Debye (1945); vgl. Collected Papers, Intersci. Publ. N.Y. 1954, S. 500.

[4] W. J. Taylor, J. chem. Physics **15** (1947) 412; **16** (1948) 257.

[5] H. Benoit and Ch. Sadron, J. Polymer Sci. **4** (1949) 473.

[6] T. G. Fox and P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 1904, 1915.

[7] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (1953).

[8] T. A. Orofino and P. J. Flory, J. chem. Physics **26** (1957) 1067.

[9] B. H. Zimm, W. H. Stockmayer and M. Fixman, J. chem. Physics **21** (1953) 1716.

[10] M. Fixman, J. chem. Physics **23** (1955) 1656.

für das Modell der „Segmentwolke" abgeleitet haben, für Polymethacrylate in einem größeren Bereich ziemlich gut anwendbar ist, wenn man die Zahlenwerte ihrer Koeffizienten an die exaktere Entwicklung anschließt.

II. Experimentelles

Über die Präparate und Lösungsmittel sind alle Angaben in einer vorangegangenen Arbeit[11] zusammengestellt. Dort sind auch die Zahlenwerte der optischen Konstanten und weitere Einzelheiten der Auswertung angegeben.

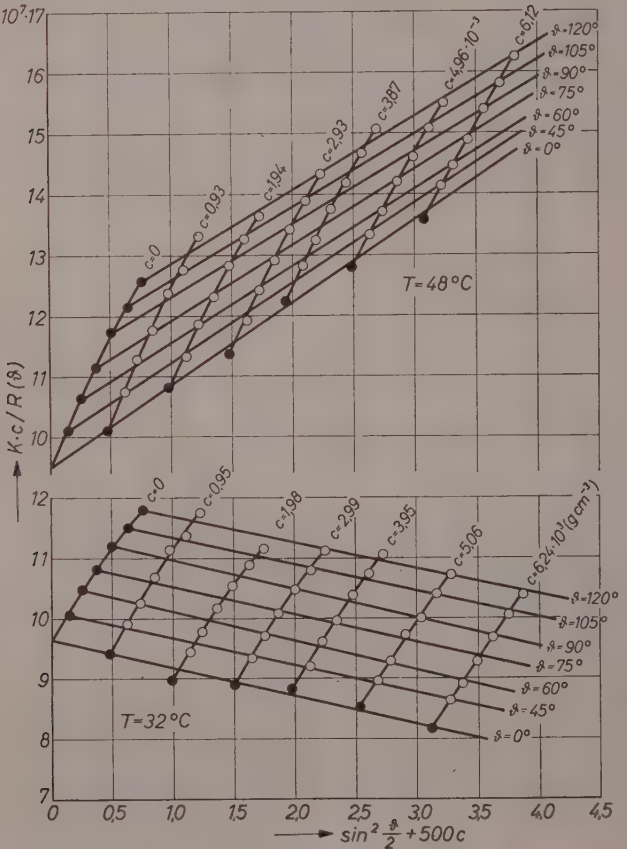


Abb. 1. Zimm-Diagramm von Polymethylmethacrylat vom Molekulargewicht $1{,}1 \cdot 10^6$ in Butylchlorid bei zwei Temperaturen

[11] R. Kirste und G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Neue Folge **27** (1961) 301.

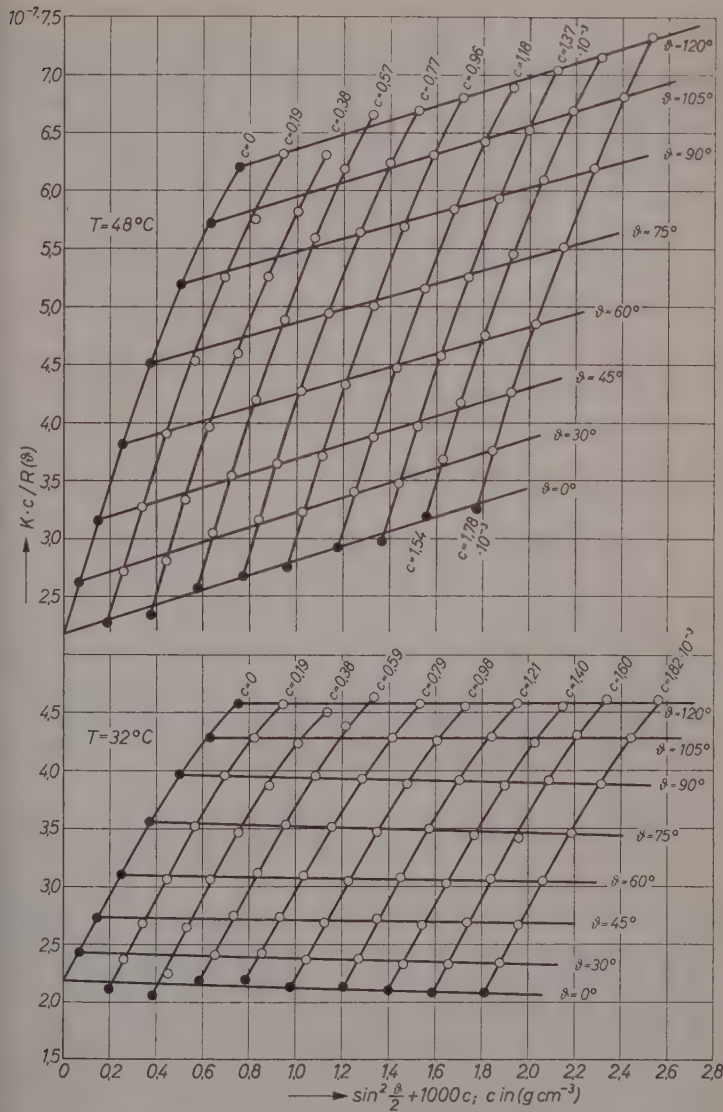


Abb. 2. Zimm-Diagramm von Polymethylmethacrylat vom Molekulargewicht $4{,}6 \cdot 10^6$ in Butylchlorid bei zwei Temperaturen

Die Lichtstreuungsmessungen wurden im Apparat von H.-J. Cantow[12] bei senkrecht polarisiertem Licht durchgeführt. Die Meßwerte wurden zunächst im Zimm-Diagramm aufgetragen. Abb. 1 und 2 zeigen als Beispiel je zwei Meßserien oberhalb und unterhalb des Thetapunktes für die Präparate mit dem Molekulargewicht 1,1 bzw. $4{,}6 \cdot 10^6$.

Die extrapolierte Linie für die Konzentration 0 ist, wie man sieht, bis zu einem Winkel von etwa 120° linear, man kann daher nach der Debye-Funktion für Knäuel den Trägheitsradius ausrechnen. Wir gingen folgendermaßen vor. Nach Zimm[13a], Flory und Bueche[13b] ist

$$\frac{Kc}{R(\vartheta)} = \frac{1}{MP(\vartheta)} + 2\,Q(\vartheta)\,A_2 c + \ldots, \tag{5}$$

woraus

$$\frac{1}{P(\vartheta)} = M \lim_{c \to o} \frac{Kc}{R(\vartheta)} \tag{6}$$

folgt. Andererseits ist für den Winkel 90°

$$\left.\begin{aligned} P(90) &= (2/x^2)\,(e^{-x} - 1 + x) \\ x &= 16\,\pi^2 \sin^2 45^\circ\,(\overline{r^2}/\lambda^2). \end{aligned}\right\} \quad \text{mit} \tag{7}$$

Man kann nun direkt aus dem Zimm-Diagramm den Wert von $P(90)$ nach (6) unter Verwendung des Ordinatenabschnittes $= 1/M$ ausrechnen. Zur Kontrolle haben wir $R(0)/R(90)$ gegen c aufgetragen und nach $c = 0$ extrapoliert, womit nach Gl. (5) $1/P(90)$ gewonnen wird:

$$\left[\frac{R(0)}{R(90)}\right]_{c \to o} = \left[\frac{K \cdot c\,R(90)}{K \cdot c/R(0)}\right]_{c \to o} = \frac{1\,[M \cdot P(90)]}{1/M} = \frac{1}{P(90)}.$$

In Abb. 3 ist diese Extrapolation für die Messungen an dem höhermolekularen Präparat ($M = 4{,}6 \cdot 10^6$) durchgeführt. Die Punkte für $c = 0$ sind aus den zugehörigen Zimm-Diagrammen entnommen. Sie stimmen mit den Extrapolationswerten von Abb. 3 überein.

---

[12] Streulichtphotometer nach Dr. Cantow der Firma Netheler und Hinz GmbH.

[13a] B. H. Zimm, J. chem. Physics **16** (1948) 1099.

[13b] P. J. Flory and A. M. Bueche, J. Polymer Sci. **27** (1958) 219; über die Bedeutung der Buchstaben vgl. Zitat 11.

Die nach (7) aus $P(90)$ erhaltenen Trägheitsradien sind z-Mittel. Zur Umrechnung auf das Gewichtsmittel haben wir 7% abgezogen, unter der Annahme, daß $\overline{P}_w/\overline{P}_n = 1{,}2$ ist[14].

In früheren Arbeiten wurde vielfach der Fadenendenabstand $\overline{h^2}$ aus der Lichtstreuung berechnet. Das führt zu Fehlern, da hierin die Annahme $\overline{h^2} = 6\,\overline{r^2}$ enthalten ist, die nur für den Thetapunkt gilt. Dagegen ist Gl. (7) auch außerhalb des Thetapunktes mit guter Näherung

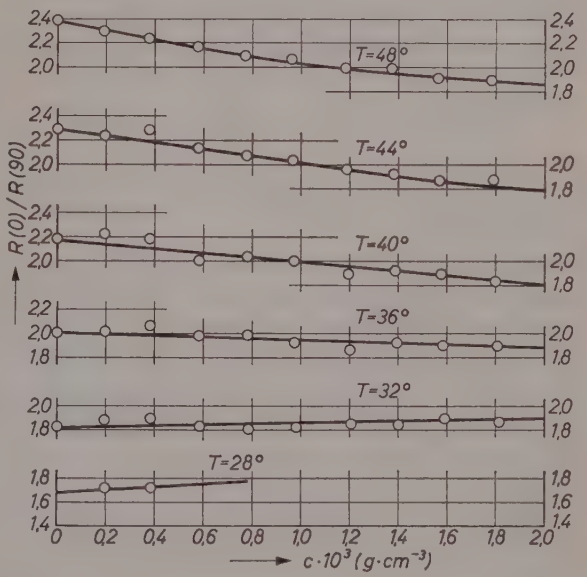


Abb. 3. $R(0)/R(90)$ in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Temperaturen. (Polymethylmethycrylat $M = 4{,}6 \cdot 10^6$ in Butylchlorid)

gültig. Wir haben im folgenden die aus anderen Arbeiten entnommenen h-Werte auf den Trägheitsradius $\bar{r}$ umgerechnet.

Die Viskositätsmessungen wurden in Ostwaldschen Kapillarviskosimetern mit 0,3 mm Kapillardurchmesser vorgenommen. Es wurde hierbei nicht auf den Gradienten 0 extrapoliert, da die in Frage kom-

[14] Vgl. B. H. Zimm, J. chem. Physics **16** (1948) 1093; K. Altgelt und G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **36** (1960) 209: $\bar{r}_w = \bar{r}_z\,[(1+U)/(1+2U)]^{1/2}$; $U \equiv (\overline{P}_w/\overline{P}_n) - 1$.

mende Korrektur geringfügig[15] und nicht genau bekannt ist. Nur beim höchsten Molekulargewicht fällt der Einfluß des Gradienten etwas ins Gewicht.

III. Trägheitsradius und Viskositätszahl

a) Die Beziehung zwischen r_ϑ und $[\eta]_\vartheta$

Debye und Bueche[16] stellten für die Viskositätszahl in Abhängigkeit vom Trägheitsradius die Beziehung

$$[\eta] = \Phi \frac{\bar{r}^3}{M} \tag{9}$$

mit

$$\Phi = (4\pi/3)\,(1{,}054\sqrt{6}/2)^3\, N_L\, \Phi(\sigma) \tag{9a}$$

auf. Hierin ist $\Phi(\sigma)$ ein von der Durchlässigkeit des Knäuels abhängiger Parameter, der am Thetapunkt den Wert 2,6 annimmt, und N_L die Loschmidtsche Zahl*.

Fox und Flory[6] nahmen an, daß der Durchlässigkeitsparameter für statistische Knäuel konstant und somit Φ eine universelle Konstante sei, für welche sie den empirischen Wert $\Phi = 3{,}1 \cdot 10^{24}$ angaben**. Eine Modellrechnung von Schulz[17] ergibt für diese Konstante den Wert $2{,}4 \cdot 10^{24}$. Bei Konstanz von Φ ergäbe sich zwischen dem Expansionskoeffizienten nach Gl. (4) und der Viskositätszahl die einfache Beziehung

$$\alpha^3 = [\eta]/[\eta]_\Theta. \tag{10}$$

Indessen hat die weitere Entwicklung ergeben, daß Φ nicht universell ist, sondern entsprechend der ursprünglichen Konzeption von Debye von der Durchlässigkeit der Knäuel abhängt, die von der Art des Polymeren und dem Lösungsmittel abhängig ist.

---

* Der Faktor in der zweiten Klammer von Gl. (9a) dient zur Umrechnung des Radius R_s der äquivalenten Kugel auf den Trägheitsradius (vgl. loc. cit. S. 576 oben).

** Hierbei ist $[\eta]$ in $cm^3 g^{-1}$ gemessen und statt des von Flory benutzten Fadenendenabstandes der Trägheitsradius verwendet. Der von Flory angegebene Wert von $2{,}1 \cdot 10^{21}$ muß daher mit dem Faktor 1470 multipliziert werden, um ihn auf das hier benutzte Maßsystem umzurechnen.

[15] ; H. J. Cantow, J. Pouyet und C. Wippler, Makromolekulare Chem. **14** (1954) 110.

[16] P. Debye and A. M. Bueche, J. chem. Physics **14** (1946) 636; **16** (1948) 573.

[17] G. V. Schulz, Makromolekulare Chem. **10** (1953) 158.

Am einfachsten sind die Verhältnisse am Thetapunkt; deshalb sollen sie zunächst für diese Temperatur untersucht werden, indem wir die durch Lichtstreuung (LS) ermittelten Trägheitsradien $\bar{r}_\Theta$ mit der Viskositätszahl $[\eta]_\Theta$ unserer beiden höchstmolekularen Präparate vergleichen. Als Lösungsmittel wurde Butylchlorid verwendet. Tab. 1 zeigt das Ergebnis.

Tabelle 1. *Trägheitsradius und Viskositätszahl zweier Polymethylmethacrylate in Butylchlorid bei der Thetatemperatur*

M	$\bar{r}_\Theta$ aus LS Å	$[\eta]_\Theta$ $cm^3 g^{-1}$	$\Phi_\Theta \cdot 10^{24}$ gemessen	$\bar{r}_\Theta$ aus $[\eta]_\Theta$ mit $\Phi_\Theta = 4{,}17 \cdot 10^{24}$
$1{,}1 \cdot 10^6$	230	53,1	4,8	241
$4{,}6 \cdot 10^6$	467	96	4,3	473

Wahrscheinlichster Mittelwert für Φ_Θ: $4{,}5 \pm 15\,\%$.

Man muß bei einem solchen Vergleich möglichst hochmolekulare Präparate verwenden, weil sonst der Fehler des aus der Lichtstreuung berechneten Trägheitsradius zu groß wird. Setzen wir für diesen $5\,\%$ an, so ergibt sich in Φ ein Fehler von $\pm 15\,\%$. Verwendet man zur Berechnung von r_Θ aus $[\eta]_\Theta$ nach Gl. (9) den Wert von KIRKWOOD[18] $\Phi_\Theta = 4{,}17 \cdot 10^{24}$, so erhält man für die Trägheitsradien unserer Präparate aus $[\eta]_\Theta$ nach (9) die in der letzten Spalte von Tab. 1 angegebenen Werte. Diese stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den Lichtstreuungswerten in Spalte 2 überein. Wir rechnen daher im folgenden die Trägheitsradien *am Thetapunkt* nach der Gleichung

$$\bar{r}_\Theta = [M\,[\eta]_\Theta/4{,}17]^{1/3} \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \qquad (11)$$

aus der Viskositätszahl aus.

Auch andere Autoren haben nach verschiedenen Methoden Φ-Werte berechnet. Wir haben diese in Tab. 2 zur Orientierung zusammengestellt. Wenn auch der von KIRKWOOD-RISEMAN berechnete Wert am besten mit unseren Messungen übereinstimmt, so sind auch die Φ-Werte von KUHN und KUHN bzw. PETERLIN mit diesen Messungen verträglich, während der Wert von FOX-FLORY zu niedrig und von DEBYE-BUECHE zu hoch ist. Damit ist jedoch noch nicht bewiesen, daß der Φ-Wert von KIRKWOOD-RISEMAN universell ist. Bei anderen Polymeren scheinen gelegentlich niedrigere Φ-Werte vorzukommen[19].

[18] J. G. KIRKWOOD and J. RISEMAN, J. chem. Physics **16** (1948) 565.

[19] E. D. KUNST, Dissertation. Groningen 1950.

Tabelle 2. *Φ_Θ-Werte verschiedener Autoren und damit berechnete Trägheitsradien $\bar{r}_\Theta$ im Vergleich mit den Meßwerten*

Autoren	Debye-Bueche[15]	Fox-Flory[6]	Peterlin[20]	Kuhn-Kuhn[21]	Kirkwood-Riseman[17]	gemessen (LS)
$\Phi_\Theta \cdot 10^{-24}$	13,57	3,1	3,91	3,80	4,17	4,5
$\bar{r}_\Theta(M = 1{,}1 \cdot 10^6)$	163	266	246	249	241	230 Å
$\bar{r}_\Theta(M = 4{,}6 \cdot 10^6)$	319	522	483	487	473	467 Å

b) Trägheitsradius und Viskositätszahl bei beliebigen Temperaturen

Indem wir Gl. (4) mit der Floryschen Version von Gl. (9) ($\Phi = \Phi_\Theta$) kombinieren, erhalten wir

$$[\eta] = \Phi_\Theta \frac{\bar{r}_\Theta^3}{M} \alpha^3 . \tag{12}$$

Hiernach könnte man α aus dem Verhältnis der Viskositätszahl zur Viskositätszahl am Thetapunkt gemäß Gl. (10) berechnen. Die Gln. (10) und (12) sind jedoch wegen der mit dem Lösungsmittel wechselnden Durchlässigkeit des Knäuels nicht allgemein gültig, so daß α durch Viskositätsmessungen allein nicht bestimmt werden kann. Man kann dem Rechnung tragen, indem man die allgemeine Form der Gl. (12) aufrechterhält, jedoch entweder den Exponenten von α oder Φ abändert.

Kurata und Yamakawa[22] leiten für Lösungen, die nicht zu weit vom Θ-Punkt entfernt liegen, die Gleichung

$$[\eta] = \Phi_\Theta \frac{\bar{r}_\Theta^3}{M} \alpha^{2,43} \tag{13}$$

ab, woraus sich bei Beachtung von $[\eta]_\Theta = \Phi_\Theta \bar{r}_\Theta^3 / M$

$$\alpha^{2,43} = [\eta]/[\eta]_\Theta \tag{14}$$

ergibt. Eine Nachprüfung dieser Gleichung wurde in Abb. 4 vorgenommen, indem die durch Lichtstreuung bestimmten Werte von α gegen $[\eta]/[\eta]_\Theta$ logarithmisch aufgetragen wurden. Man sieht, daß der von den japanischen Autoren berechnete Wert des Exponenten (2,43) mit den Versuchsergebnissen, selbst in größerer Entfernung von Θ, gut

[20] A. Peterlin, J. chem. Physics **23** (1950) 2464.

[21] H. Kuhn and W. Kuhn, J. chem. Physics **16** (1948) 838; J. Polymer Sci. **5** (1950) 519; **9** (1952) 1.

[22] M. Kurata and H. Yamakawa, J. chem. Physics **29** (1958) 311.

übereinstimmt. Nur in den sehr guten Lösungsmitteln Chloroform und Dioxan ist $[\eta]$ im Verhältnis zu α etwas höher als dem Exponenten 2,43 entspricht.

Läßt man den Exponenten von α in Gl. (12) bestehen, so muß man Φ als Funktion der Güte des Lösungsmittels verändern. Je besser dieses ist, d.h. je stärker dieses den Knäuel aufweitet, um so stärker ist er für das Lösungsmittel durchlässig, so daß der Wert von Φ erniedrigt wird. DEBYE und BUECHE[16] sowie KIRKWOOD und RISEMAN[18] verwenden als Maß der Güte des Lösungsmittels den Exponenten a in der Gleichung

$$[\eta] = kM^a, \tag{15a}$$

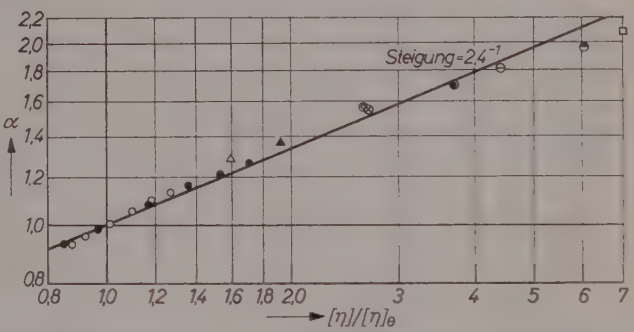


Abb. 4. Expansionskoeffizient $\alpha = \bar{r}/\bar{r}_\Theta$ aus Lichtstreuungsmessungen als Funktion von $[\eta]/[\eta]_\Theta$ für 2 Polymethylmethacrylate in verschiedenen Lösungsmitteln. — Butylchlorid (30 bis 48 °C) ● bzw. ○; Butylacetat (25 °C) ▲ bzw. △; Aceton (25 °C) ⊙ bzw. ◎; Dioxan (25 °C) ◓ bzw. ⊖; Äthylacetat (25 °C) ⊗; Chloroform □. — $M = 1{,}1 \cdot 10^6$ (○ △ ◎ ⊖ ⊗ □); $M = 4{,}6 \cdot 10^6$ (● ▲ ⊙ ◓). Ermittelung der Thetatemperatur durch Lichtstreuung[11].

der in einem Thetalösungsmittel gleich 0,5 ist und mit steigendem Virialkoeffizienten A_2 wächst. In Abb. 5 ist diese Abnahme des Φ-Wertes mit steigendem a graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Meßpunkte ziemlich gut auf den berechneten Kurven liegen; nur in den sehr guten Lösungsmitteln Dioxan und Chloroform ergeben sich Abweichungen.

PTIZYN und EJSNER[24] berechnen Φ/Φ_Θ mit Hilfe einer Verfeinerung der Theorie von KIRKWOOD in Abhängigkeit vom Exponenten a' der Gleichung

$$\bar{r} = K' M^{a'}, \tag{15b}$$

---

[23] F. E. DIDOT, S. N. CHINAI and D. W. LEVI, J. Polymer Sci. **43** (1960) 557 und die dort zitierten früheren Arbeiten mit S. N. CHINAI.

[24] O. B. PTIZYN und U. E. EJSNER, Zhurn. fiz. chim. (Moskau) **32** (1958) 2464.

der ebenso wie a in Gl. (15a) ein Maß für die Güte des Lösungsmittels ist. Die Auftragung in Abb. 6 zeigt, daß auch diese Beziehung mit unseren Meßwerten verträglich ist. Die für die verschiedenen Lösungsmittel geltenden a'-Werte wurden graphisch durch logarithmische Auftragung der aus Lichtstreuungsmessungen erhaltenen Werte von r gegen M ermittelt. In Tab. 3 finden sich die für die Abb. 5 und 6 verwendeten Werte.

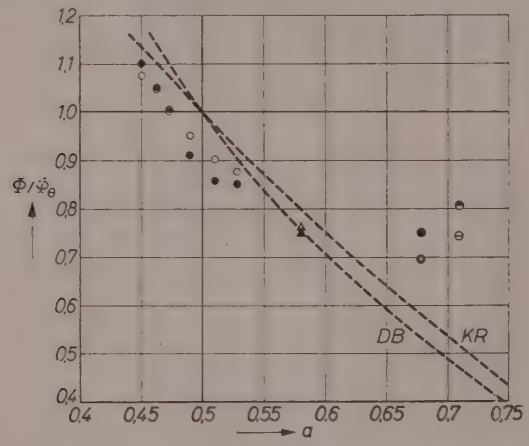


Abb. 5. Die Abnahme von Φ in Gl. (9) nach Berechnungen von Debye-Bueche[16] (DB) und Kirkwood und Riseman[18] (KR). Meßpunkte wie in Abb. 4 ($\Phi_\Theta = 4{,}5 \cdot 10^{24}\,\mathrm{Mol}^{-1}$)

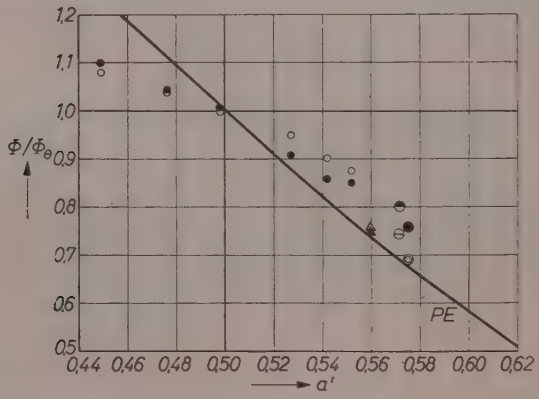


Abb. 6. Auftragung nach Ptizyn und Ejsner. Bezeichnung der Lösungsmittel wie in Abb. 4

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Konstanten in Gl. (15a) und (15b) sowie des Φ in Gl. (19) vom Lösungsmittel*

Lösungsmittel	$\Phi \cdot 10^{24}$ gemittelt	K (Gl. 15a)	a (Gl. 15a)	K' (Gl. 15b)	a' (Gl. 15b)
Butylchlorid Θ—4	5,0	0,092	0,45	0,41	0,45
Butylchlorid Θ—2	4,8	0,084	0,46	0,30	0,47[5]
Butylchlorid Θ	4,5[5]	0,071	0,47[5]	0,22	0,50
Butylchlorid $\Theta + 4$	4,2[5]	0,063	0,49	0,15	0,53
Butylchlorid $\Theta + 8$	4,0[5]	0,051	0,51	0,13[5]	0,54
Butylchlorid $\Theta + 12$	3,9	0,042	0,53	0,12[5]	0,55
Butylacetat	3,4	0,025	0,58	0,12	0,56
Aceton	3,2[5]	0,010	0,68	0,11[5]	0,57[5]
Dioxan	3,5	0,011	0,71	0,14[5]	0,57

Chinai[23] findet im Gegensatz hierzu bei verschieden substituierten Polymethacrylaten aus seinen Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen Werte für Φ, die zwischen etwa $2{,}5 \cdot 10^{24}$ und $15 \cdot 10^{24}$ Mol^{-1} schwanken. Diese Schwankungen dürften kaum reell sein.

IV. Der „ungestörte" Trägheitsradius $\bar{r}_\Theta$ in Abhängigkeit von der Temperatur

Nachfolgend wird über Messungen des Trägheitsradius in einer Reihe von Lösungsmitteln mit verschiedenen Thetapunkten berichtet. Durch solche Messungen ist es möglich, die Abhängigkeit des ungestörten Trägheitsradius $\bar{r}_\Theta$ von der Temperatur zu ermitteln. Unter der Annahme, daß $\bar{r}_\Theta$ nur von den inneren Eigenschaften des Fadenmoleküls (Abstand der Kettenatome, Valenzwinkel, Raumbeanspruchung der Substituenten) abhängt, bekommt man dadurch einen Zugang zu dem „Rotationsbehinderungspotential" $u(\varphi)$ oder einer äquivalenten Größe. Gleichzeitig kann man durch solche Messungen prüfen, ob wirklich am Thetapunkt der Einfluß des Lösungsmittels verschwindet. Falls dies zutrifft, sollte eine Funktion $\bar{r}_\Theta = f(T)$ mit glattem Verlauf resultieren; im anderen Fall wäre zu erwarten, daß der individuelle Charakter der verschiedenen Lösungsmittel diese Funktion überdeckt, so daß sich nur eine mehr oder weniger deutliche Korrelation, aber kein eindeutiger Zusammenhang zwischen $\bar{r}_\Theta$ und T ergeben würde.

Da die zu erwartenden Effekte nicht sehr groß sind und der durch Lichtstreuung ermittelte Trägheitsradius einen relativ hohen Fehler hat, verwenden wir als Meßgröße die Viskositätszahl $[\eta]$, die genauer zu messen ist und auch den Effekt verstärkt anzeigt, da $[\eta]$ mit einer

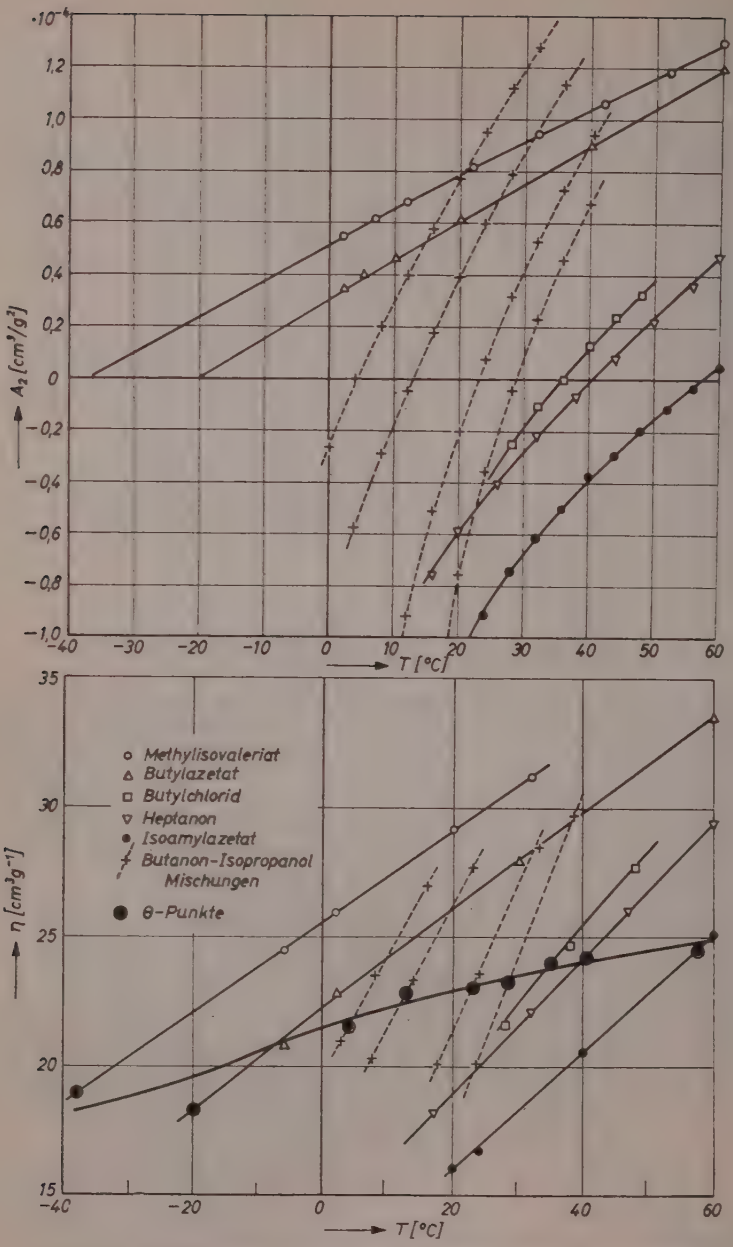


Abb. 7. (Abbildungserklärung siehe nebenstehende S. 185, unten)

höheren Potenz vom Trägheitsradius abhängt [vgl. den vorigen Abschnitt Gl. (13) und (14)]. Zur Berechnung des Trägheitsradius am $_\Theta$-Punkt verwenden wir Gl. (11).

Um die Viskositätszahl am Thetapunkt sicher zu erfassen, wurde für jedes Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch $[\eta]$ in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, so daß man $[\eta]_\Theta$ interpolieren konnte. Der Thetapunkt selbst wurde durch Lichtstreuung bestimmt, indem die Funktion $A_2 = f(T)$ aufgenommen wurde, deren Schnittpunkt mit der Nullachse direkt den Thetapunkt ergibt[25,26]. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 7 dargestellt.

Der starke Anstieg der Viskositätszahl mit der Temperatur ist zunächst auf die Wirkung des 2. Virialkoeffizienten zurückzuführen. Man sieht deutlich, daß der Anstieg der $[\eta]$-T-Kurven um so steiler ist, je steiler die A_2-T-Kurven sind.

Die aus den gemessenen A_2-T-Kurven interpolierten Thetapunkte wurden in die unteren Kurven eingetragen. Der entstehende Kurvenzug läßt eine Zunahme von $[\eta]_\Theta$ mit der Temperatur erkennen. Der glatte Verlauf dieser $[\eta]_\Theta$-T-Kurve schließt individuelle Einflüsse der Lösungsmittel am Thetapunkt praktisch aus. Dort liegen also wirklich vom Lösungsmittel „ungestörte" Knäuel vor, wie bisher meist angenommen, jedoch noch nicht bewiesen wurde. Der Anstieg von $[\eta]_\Theta$ mit der Temperatur ist also allein durch die innere Statistik des Makromoleküls bestimmt.

Um zu kontrollieren, ob sich auch außerhalb des Thetapunktes keine speziellen Lösungsmitteleinflüsse der Wirkung des 2. Virialkoeffizienten überlagern, wurde in Abb. 8 eine andere Auftragung vorgenommen. Es wurde jeweils für eine bestimmte Temperatur die in jedem Lösungsmittel gemessene Viskositätszahl in Abhängigkeit von A_2 aufgetragen. Auch hierbei ergeben sich ziemlich glatte Kurvenzüge, ein Zeichen dafür, daß die Knäuelexpansion in den verschiedenen Lösungsmitteln nur von A_2 abhängt und durch zusätzliche individuelle

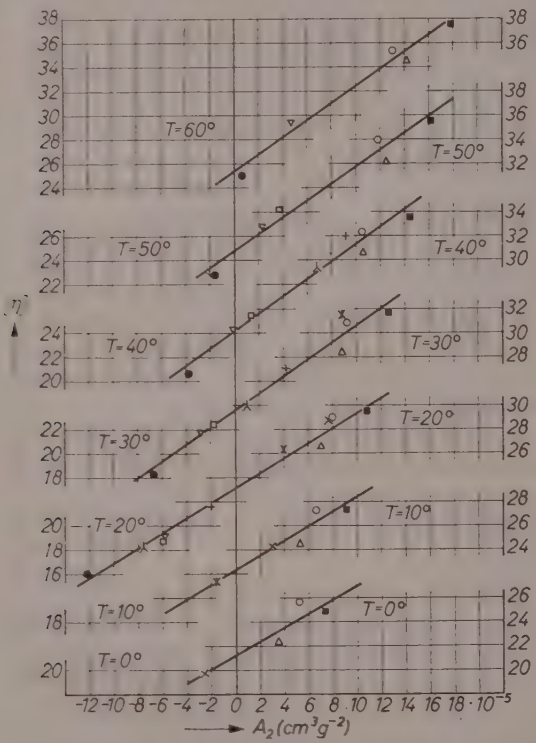
[25] G. V. Schulz, H. Inagaki und R. Kirste, Z. physik. Chem. Neue Folge **24** (1960) 390.

[26] R. Kirste und G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Neue Folge **27** (1961) 301.

Abb. 7. 2. Virialkoeffizient (obere Kurven) und Viskositätszahl (untere Kurven) von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln in der Umgebung der Thetatemperatur. A_2 durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt. $M = 210000$

Effekte nicht merklich beeinflußt wird. Aus Abb. 11 läßt sich dieser Sachverhalt ebenfalls ableiten.

In Abb. 9 sind die aus beiden Auswertungen (Abb. 7 und 8) erhaltenen $[\eta]_\Theta$-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.



■ 2-Methylpentanon-4, ○ Methylisovaleriat, △ Butylazetat, □ Butylchlorid, ▽ Heptanon-4, ● Isoamylazetat, +λ××× Butanon-Isopropanon-Mischungen

Abb. 8. $[\eta]$ als Funktion von A_2 für verschiedene Lösungsmittel bei jeweils konstanter Temperatur

Aus den $[\eta]_\Theta$-Werten ergibt sich der „ungestörte" Trägheitsradius $\bar{r}_\Theta$ nach Gl. (11), der als obere Kurve in Abb. 9 eingetragen ist.

Man sieht, daß r_Θ mit wachsender Temperatur ansteigt. Dieses Ergebnis ist insofern unerwartet, als hiernach die Temperatur auf das Fadenmolekül versteifend zu wirken scheint. Man kann das noch

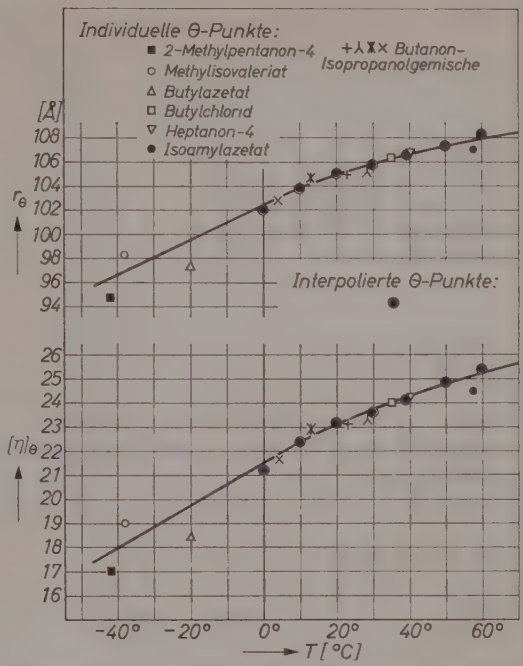


Abb. 9. Viskositätszahl am Thetapunkt und „ungestörter" Trägheitsradius r_Θ in Abhängigkeit von der Temperatur ($M = 210000$)

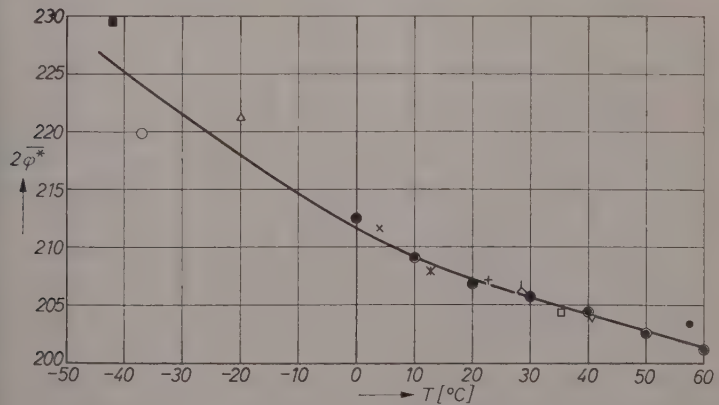


Abb. 10. Mittlerer freier Winkel von Polymethylmethylmethacrylat in Abhängigkeit von der Temperatur. Zeichen wie in Abb. 9

anschaulicher machen, indem man nach Debye[3] einen mittleren freien Winkel ausrechnet. Ersetzt man das Makromolekül durch eine Modellkette, bei welcher der Rotationswinkel φ im Bereich von $-\varphi^*$ bis $+\varphi^*$ frei und im Bereich $+\varphi^*$ bis $2\pi - \varphi^*$ vollständig blockiert ist, dann gilt

$$\overline{r_\Theta^2} = \overline{r_f^2} \frac{1+\eta'}{1-\eta'} \tag{16}$$

mit

$$\eta' = \frac{\sin \overline{\varphi^*}}{\overline{\varphi^*}} \,. \tag{16a}$$

In Tab. 4 sind die Daten zusammengestellt, die sich aus den Versuchen für $\bar{r}_\Theta/\bar{r}_f$ und dem mittleren freien Winkel $2\,\overline{\varphi^*}$ ergeben. In Abb. 10 ist dieser im Temperaturgebiet von insgesamt 100 °C dargestellt. Der Effekt ist deutlich außerhalb der Fehlergrenzen.

Nach Debye[3], Taylor[4], Benoit[5] u.a. ist η' als mittlerer Cosinus des gesamten Drehwinkels anzusehen, der von einem Rotationsbehinderungspotential $u(\varphi)$ nach der Gleichung

$$\eta' = \overline{\cos\varphi} = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-u(\varphi)/kt} \cos\varphi \, d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-u(\varphi)/kt} \, d\varphi} \tag{17}$$

abhängt. $u(\varphi)$ wird als ein vom Drehwinkel abhängiges Kraftpotential aufgefaßt.

Wenn diese Potentialfunktion symmetrisch zur cis-trans-Richtung mit einem Maximum bei der cis-Richtung ist (d. h. Bevorzugung der trans-Lage zweier benachbarter Substituenten), dann nimmt η' mit der Temperatur ab. Das hiervon abweichende Verhalten des Methacrylates könnte daran liegen, daß das Potential asymmetrisch ist, d. h., daß die gauche-Lage bevorzugt ist. Je nachdem, ob dann die trans- oder die cis-Lage das nächsthöhere Potentialniveau hat, würde Temperaturerhöhung zu einer Erhöhung oder Erniedrigung von η' führen[28]. Ein asymmetrischer Potentialverlauf ist einleuchtend, wenn man annimmt, daß die im kristallisierten Zustand vorliegende Helixstruktur der PMMA-Kette[29] auch im gelösten Zustand sterisch bzw. energetisch

[28] A. Ciffery, J. Polymer Sci. **45** (1960) 528.
[29] T. G. Fox u.a., J. Polymer Sci. **31** (1958) 173.

Tabelle 4. *Temperaturabhängigkeit des „ungestörten" Trägheitsradius und des mittleren freien Winkels $M = 210000$; $\overline{r_f} = 57{,}8$ Å nach Gl. (3)*

$T_0 - \Theta$ (°C)	Lösungsmittel	$\lvert\eta\rvert_\Theta$ $m^3 g^{-1}$	$\overline{r_\Theta}$ Å	$\overline{h_\Theta}$ Å	η' nach (16)	$2\,\overline{\varphi}^*$ nach (16a)
— 42	2-Methylpentanon 4*	16,5	94,0	230	0,453	229,5
— 37	Methylisovalerat*	19,0	98,5	242	0,490	219,9
— 20	Butylacetat*	18,6	97,8	240	0,484	221,3
4,0	58,2% Butanon + 41,8% Isopropanol	21,6	102,8	252	0,521	214,7
12,8	55% Butanon + 45% Isopropanol	22,8	104,7	256,5	0,535	208,0
22,8	50% Butanon + 50% Isopropanol	23,1	105,1	257,6	0,538	207,2
28,5	46,8% Butanon + 53,2% Isopropanol	23,3	105,5	258,4	0,540	206,5
35,4	Butylchlorid	24,1	106,6	261,2	0,548	204,4
40,4	Heptanon 4	24,4	107,0	262,3	0,550	203,9
57,5	Isoamylacetat	24,5	107,2	262,7	0,552	203,4
0		21,2	102,2	250,4	0,518	212,6
10	Unter Verwendung der Messungen	22,4	104,1	255,0	0,530	209,2
20	in allen Lösungsmitteln	23,2	105,3	258,0	0,539	206,9
30	gemäß Abb. 8 interpoliert	23,6	105,9	259,5	0,543	205,8
40		24,1	106,7	261,2	0,548	204,4
50		24,8	107,7	263,8	0,555	202,6
60		25,4	108,6	265,9	0,560	201,2

* Die Θ-Daten in diesen Lösungsmitteln wurden durch Extrapolation erhalten.

bevorzugt ist. Man kann annehmen, daß immer dann ähnliche Verhältnisse eintreten, wenn sich an der Hauptkette Substituenten befinden, die deren Beweglichkeit einschränken. Die Feinstruktur der Molekülknäuel entspräche dann einer statistisch gestörten Helixform.

Ein anderer Grund für die Zunahme von r_Θ mit wachsender Temperatur ergibt sich bei Berücksichtigung der Rotationsfreiheitsgrade der Seitengruppen im Verhältnis zur Hauptkette. Gl. (17) ist unter der Voraussetzung abgeleitet worden, daß die Rotationen um die verschiedenen Bindungen im Kettenmolekül unabhängig erfolgen. Das ist zweifellos nicht der Fall. Insbesondere ist die Rotation der Substituenten nicht zu vernachlässigen, die mit der Rotation der Kettenatome in Konkurrenz treten kann. Das Polymethylmethacrylatmolekül besitzt mehr Rotationsfreiheitsgrade in den Seitengruppen als in der Hauptkette, und daher könnte die Versteifung bei steigender Temperatur durch die wachsende Platzbeanspruchung der rotierenden Seitengruppen bedingt sein. Unter solchen Umständen wäre für die i^{te} Bindung statt $u(\varphi)$ ein Potential von der Form $u_i(\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_i, \varphi_{i+1} \ldots)$ zu berücksichtigen, wobei $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$ die Rotationswinkel aller in der Umgebung dieser Bindung befindlichen Substituenten sind.

V. Persistenzlänge bzw. Fadenelement

Ein Maß für die Steifheit von Fadenmolekülen in Lösung ist die Persistenzlänge a^* nach Kratky und Porod[30], bzw. das statistische Fadenelement A_m nach W. Kuhn, die zueinander im Verhältnis

$$A_m = 2\,a^*$$

stehen. Beide Größen haben nur in Thetalösungsmitteln eine einfache Beziehung zum Trägheitsradius, nämlich

$$3\,\bar{r}_\theta^2 = a^*\,[L - a^*(1 - e^{-L/a^*})]. \tag{18}$$

Hierbei ist L die gestreckte Länge des Fadenmoleküls, die sich aus dem Polymerisationsgrad P und der röntgenographisch festgelegten Länge b^* einer Monomereinheit zu

$$L = P b^*$$

ergibt. Ist $L \gg a^*$, so berechnet sich also a^* sehr einfach zu

$$a^* = 3\,\bar{r}_\theta^2 / P b^*. \tag{19}$$

Für Polymethylmethacrylat ist $b^* = 2{,}54$ Å.

[30] O. Kratky und G. Porod, Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **68** (1949) 1106; G. Porod, Mh. Chem. **80** (1949) 251.

Tabelle 5. *Persistenzlänge von Polymethylmethacrylat bei 25 °C*

$P \cdot 10^{-4}$	$\bar{r}_\theta$ [Å]	a^* [Å] nach Gl. (19)	Methode
4,6	467	5,6	Lichtstreuung
1,1	230	5,7	Lichtstreuung
0,21	105,3	6,2	Viskosität

In Tab. 5 sind die so berechneten Persistenzlängen für 3 Polymethylmethacrylate zusammengestellt. Die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze der Versuche; es läßt sich auch nicht entscheiden, ob der Gang der Zahlenwerte reell ist. Berücksichtigt man alle denkbaren Fehler der Versuche und ihrer Auswertung, dann kann man zusammenfassend sagen, daß in dem untersuchten Bereich

$$a^* = 6 \pm 1 \text{ Å}$$

ist.

Man hat gelegentlich Persistenzlängen (bzw. Fadenelemente) in Lösungsmitteln mit von 0 verschiedenen Virialkoeffizienten berechnet, indem man für $\bar{r}_\theta$ einen beliebigen Trägheitsradius $\bar{r}$ einsetzte. Das ist jedoch unzulässig, da die Beziehung (18) auf den Thetapunkt beschränkt ist. Um zu zeigen, wie groß die Abweichungen werden können, wenn man $\bar{r}_\theta$ durch den Trägheitsradius $\bar{r}$ in einem beliebigen Lösungsmittel ersetzt, sind in Tab. 6 einige solche Berechnungen angegeben,

Tabelle 6. *Beispiele für falsche Berechnung der Persistenzlänge aus Lichtstreuungswerten des Trägheitsradius (Polymethylmethacrylat; $P = 4{,}6 \cdot 10^4$)*

Lösungsmittel	$A_2 \cdot 10^4$	$\bar{r}$ [Å]	$3\,\bar{r}^2/Pb^*$
Butylchlorid	0	467 ($= \bar{r}_\theta$)	5,6 ($= a^*$)
Butylacetat[2]	0,46	639	10,5
Aceton[2]	1,10	795	16,3
Dioxan[2]	1,66	916	21,6

wobei frühere Messungen des Trägheitsradius von Schulz und Craubner[2] mit verwendet wurden.

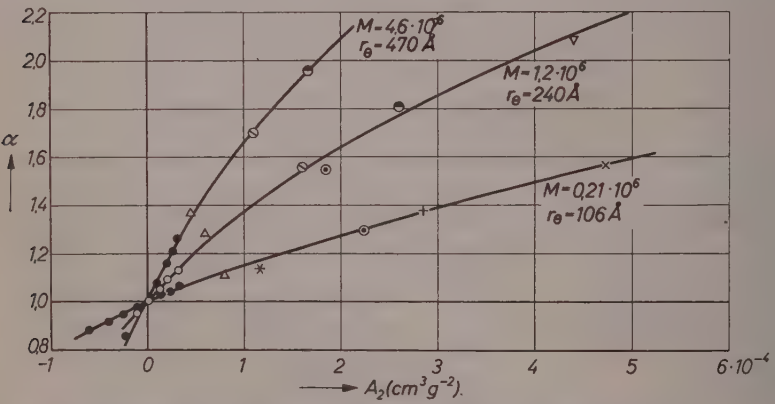
Noch größere A_2-Werte als in Dioxan treten in Benzol und Chloroform auf[31]. Wenn man die θ-Bedingung nicht beachtet, kann die Persistenzlänge also leicht um den Faktor 4 zu groß erhalten werden.

Hieraus ergibt sich ein interessantes Problem. Die Aufweitung des Knäuels, die sich in dem Anwachsen des Trägheitsradius mit steigendem A_2-Wert zeigt, kommt durch die Wechselwirkung von in der Kette entfernten Teilen des Fadenmoleküls (long range interaction) zustande. Die Theorie dieses Effektes geht von der Voraussetzung aus, daß die Kettenbeweglichkeit in allen Lösungsmitteln

gleich groß ist, daß jedoch die Konfigurationen, bei welchen verschiedene Teile der Kette in großer gegenseitiger Nähe liegen, statistisch benachteiligt sind. Das würde bedeuten, daß die Persistenzlänge vom Lösungsmittel unabhängig ist. Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Versuche können als indirekte Bestätigung dieser Auffassung angesehen werden. Eine direkte Bestätigung würden Versuche mit der von Kratky und Porod ausgearbeiteten Röntgenkleinwinkelstreuung in verschiedenen Lösungsmitteln geben.

VI. Expansionskoeffizient α und 2. Virialkoeffizient A_2

Aus Abb. 7 erkennt man deutlich, daß die Expansion der Molekülknäuel mit steigender Temperatur sehr viel stärker durch die Temperaturabhängigkeit von A_2 als durch den Temperatureinfluß auf die innere Beweglichkeit und damit $\bar{r}_\Theta$ bestimmt ist. Im folgenden untersuchen wir den Zusammenhang zwischen dem Expansionskoeffizienten α und dem 2. Virialkoeffizienten A_2. Je nach dem Vorzeichen des letzteren ist α größer oder kleiner als 1.



o und • Butylchlorid bei 28–48°C; die anderen Lösungsmittel bei 25°C: △ Butylazetat, ⊘ Azeton, ⊖ Dioxan, ◉ Äthylazetat, ▽ Chloroform, + Toluol, × Benzol, ✳ Methylisobutylketon

Abb. 11. Expansionskoeffizient von Polymethacrylatfraktionen in verschiedenen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom 2. Virialkoeffizienten

Da der Zusammenhang zwischen $\bar{r}$ und $[\eta]$, wie im Abschnitt III gezeigt wurde, außerhalb des Thetapunktes noch nicht völlig geklärt ist, stützen wir uns nachfolgend hauptsächlich auf Lichtstreuungsmessungen. Nur für die Fraktion mit dem Molekulargewicht 210000

[31] G. V. Schulz und H. Doll, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 248; **57** (1953) 841.

wird der Expansionskoeffizient aus $[\eta]/[\eta]_\Theta$ nach der „Eichkurve" in Abb. 4 berechnet.

In Abb. 11 sind Messungen aus dieser Arbeit und einigen vorangegangenen Arbeiten[2,32] dargestellt, die einen größeren Bereich von guten und schlechten Lösungsmitteln umfassen (bzgl. der Zahlenwerte vgl. die Tab. 7 und 8 im Anhang). Sämtliche Meßpunkte liegen gut auf zusammenhängenden Kurven, was wiederum zeigt, daß die expandierende Wirkung der Lösungsmittel im wesentlichen ein „osmotischer" Effekt ist. Eine direkte Beeinflussung der Kettenbeweglichkeit — etwa durch Dipolassoziation an den Seitengruppen — scheint allenfalls von untergeordneter Bedeutung zu sein.

Von Zimm, Stockmayer und Fixman[9] sowie Fixman[10] wurde auf Grund einer exakten Entwickelung die Reihe

$$\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105} z - 2{,}07\, z^2 + - \ldots \tag{20}$$

abgeleitet, worin

$$z = \frac{A_2 M^2}{4\pi^{3/2} N_L r_\Theta^3} \cdot \frac{1}{h(z)} \tag{21}$$

ist. Die Funktion $h(z)$ geht nach 1 für $A_2 \to 0$ oder $M \to 0$ und nimmt mit steigendem M und A_2 ab. Man kann sie in die Reihe

$$h(z) = 1 - \gamma_1 z + \gamma_2 z^2 - + \ldots \tag{22}$$

entwickeln[22], die aber nur für $z \ll 1$ genügend konvergiert. Das gleiche gilt für die Reihe (20). Wegen dieses engen Konvergenzbereiches ist durch diese Reihen nur der anfängliche Teil der in Abb. 11 dargestellten Kurven zu erfassen.

Am leichtesten nachzuprüfen ist der Koeffizient des linearen Gliedes in Gl. (20). Aus den Meßwerten von M, A_2 und r_Θ läßt sich der Ausdruck

$$z^* = z h(z) = \frac{A_2 M^2}{4\pi^{3/2} N_L r_\Theta^3} \tag{23}$$

berechnen. Ferner ergibt sich bei Beachtung von (20) und (22), daß in der Reihe

$$\alpha^2 = 1 + a_1 z^* - a_2 z^{*2} + - \ldots$$

[32] H. J. Cantow und O. Bodman, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 65.

der Koeffizient des linearen Gliedes mit dem der Reihe (20) übereinstimmen muß, so daß

$$\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105} zh(z) - a_2 [zh(z)]^2 + - \ldots \qquad (24)$$

ist. Wenn man die gemessenen Werte von α^2 gegen die nach (23) berechneten Werte von $zh(z)$ aufträgt, erhält man daher eine Kurve, die bei -1 die Ordinate schneiden und dort die Neigung $134/105 = 1{,}276$

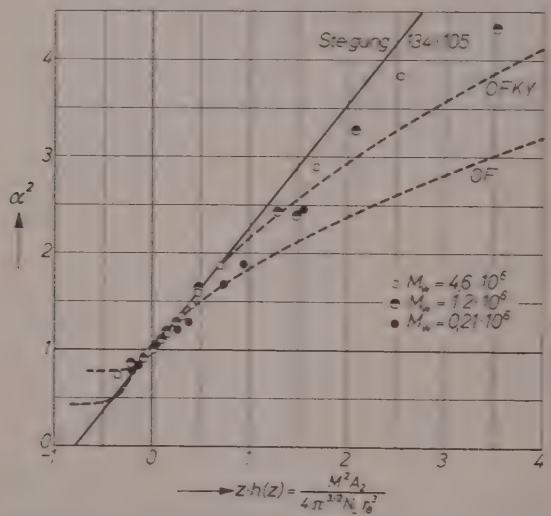


Abb. 12. Zusammenhang zwischen Expansionskoeffizient und 2. Virialkoeffizient nach Gl. (24). Zahlenwerte nach den Tabellen

haben sollte. Abb. 12 zeigt, daß die Anfangssteigung den erwarteten Wert hat, daß also der Koeffizient des linearen Gliedes in (20) richtig ist.

Der Koeffizient des 2. Terms der Reihe ($-2{,}07$) läßt sich nicht leicht prüfen, da man hierfür äußerst genaue Messungen in unmittelbarer Umgebung der Θ-Temperatur brauchte. Wir kommen darauf unten noch einmal zurück.

Man hat für den Zusammenhang von α und A_2 auch geschlossene Ausdrücke entwickelt, was aber nur dadurch möglich war, daß das der Rechnung zugrunde gelegte Modell des geknäuelten Moleküls stark ver-

einfacht wurde. Insbesondere sah man von dem linearen Zusammenhang der Segmente im Polymermolekül ab und ersetzte dieses durch eine „Segmentwolke", die in erster Näherung eine zentralsymmetrische Gausssche Dichteverteilung aufweist. Flory[6,33] leitete auf dieser Basis eine Gleichung ab, die in der Schreibweise von Stockmayer[34]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C_s z \tag{25}$$

lautet. Um diese Gleichung anwenden zu können, muß allerdings noch der Zusammenhang zwischen z und A_2 geklärt sein, d.h. die genaue Form der Funktion $h(z)$.

Am meisten diskutiert in diesem Zusammenhang wird die Theorie von Orofino und Flory[8], die in der Originalfassung

$$A_2 = N_L \alpha^3 \frac{16\pi r_\Theta^3}{3\sqrt{27}M^2} \ln\left[1 + \frac{\gamma\pi}{2}(\alpha^2 - 1)\right] \tag{26}$$

lautet. Wir schreiben sie nach Substitution von Gl. (23) in der Form

$$zh(z) = \frac{\alpha^3}{C_0} \ln\left[1 + \frac{C_0}{C_s}(\alpha^2 - 1)\right] \tag{27}$$

mit

$$C_s = \frac{3}{2}\sqrt{3} = 2{,}60 \tag{28a}$$

$$C_0 = \frac{3}{4}\sqrt{3}\,\pi = 2{,}30. \tag{28b}$$

Für schwache Expansion ($\alpha \approx 1$) ergibt sich

$$\begin{aligned} zh(z) &= (\alpha^2 - 1)/C_s; \\ \alpha^2 &= 1 + C_s \cdot zh(z). \end{aligned} \tag{27a}$$

Auftragung von α^2 gegen $zh(z)$ ergibt also eine Kurve, die bei $\alpha = 1$ die Ordinate mit der Neigung C_s schneidet. Diese Auftragung ist bereits

[33] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry (N.Y. 1953)
[34] W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci. **15** (1955) 595.

in Abb. 12 geschehen und zeigt, daß man für C_3 den Wert von Zimm-Stockmayer-Fixman 134/105 setzen muß und nicht den um etwa den Faktor 2 zu hohen Wert von Flory.

Auch der Wert $C_0 = 2{,}30$ muß offenbar korrigiert werden. Kurata und Yamakawa[22] schlagen $C_0 = 5{,}73$ vor. In Abb. 12 sind Kurven ein-

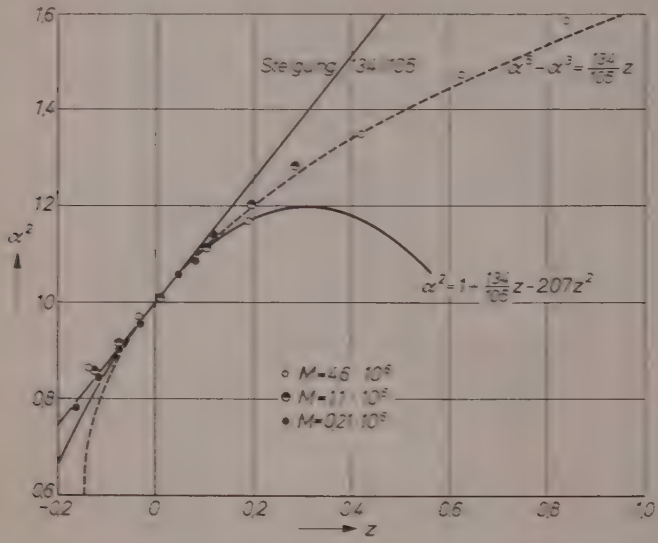


Abb. 13. α^2 als Funktion von z. Bestätigung der Gleichung von Flory-Stockmayer (Gl. 25) und des „Fixmanterms" (— 2,07)

gezeichnet, die der Funktion (27) mit verschiedenen Werten für die Konstante C_0 entsprechen. Als beste Werte ergeben sich

$$C_3 = 134/105 = 1{,}276$$

$$C_0 = 5{,}73.$$

Diese Abänderung der Konstanten gegenüber der Rechnung von Orofino und Flory ist wahrscheinlich erforderlich, um von dem Modell der „Segmentwolke" zu dem des geknäuelten Fadens (mit linear zusammenhängenden Segmenten) überzugehen.

Entwickelt man übrigens Gl. (25) mit $C_s = 134/105$ in eine Reihe, so ergibt sich

$$\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105} z - 2{,}42\, z^2 + 8{,}57\, z^3 - + \ldots \qquad (29)$$

Ein Vergleich mit Gl. (20) zeigt, daß der Koeffizient des quadratischen Gliedes mit dem von FIXMAN berechneten annähernd übereinstimmt.

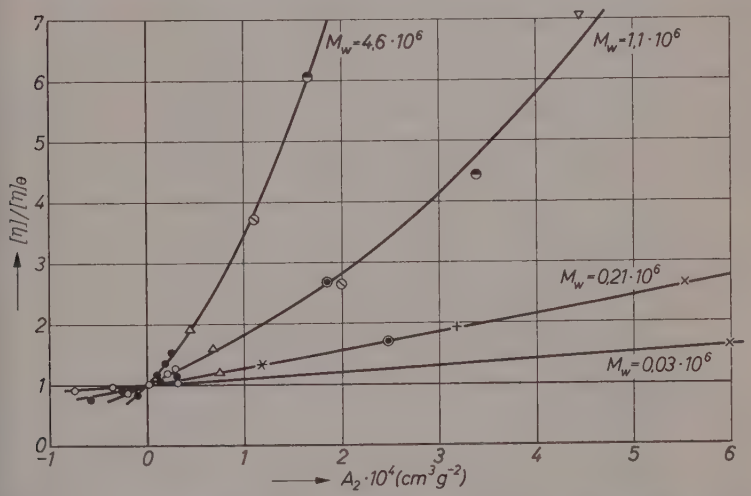


Abb. 14. Beziehung zwischen Viskositätszahl und 2. Virialkoeffizienten für vier Fraktionen von Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln (Bezeichnungen wie in Abb. 11)

Gl. (25) wird nun für nicht zu hohe α-Werte durch unsere Messungen bestätigt (siehe Abb. 13). Damit kann man auch den „Fixmanterm" als bestätigt ansehen.

In Abb. 14 ist der experimentelle Zusammenhang zwischen der Erhöhung der Viskositätszahl und dem 2. Virialkoeffizienten dargestellt. Obgleich sich ein sehr deutlicher funktioneller Zusammenhang ergibt, erscheint eine formelmäßige Erfassung dieser Beziehungen noch verfrüht. Das liegt daran, daß die Funktionen $[\eta] = f(\bar{r})$ und $\bar{r} = f(A_2)$ bisher nur in naher Umgebung der Θ-Temperatur theoretisch zureichend geklärt sind.

Anhang. Tabellen der Meßwerte

Tabelle 7a. *Meßwerte in Butylchlorid*

M_w	T (°C)	$A_2 \cdot 10^4$ (cm³g⁻²)	$\bar{r}$ (Å)	$[\eta]$ (cm³g⁻¹)	$\alpha = \frac{\bar{r}}{\bar{r}_\Theta}$	$[\eta]$ $[\eta]_\Theta$
	28	−0,23	402		0,860	
	32	−0,02	460	92,8	0,985	0,966
$4{,}6 \cdot 10^6$	36	$+0{,}10^5$	505	112,5	1,080	1,17
	40	$0{,}19^5$	543	130,5	1,161	1,36
	44	0,26	566	147,5	1,213	$1{,}53^5$
	48	0,31	589	164,2	1,263	1,71
	$\Theta = 32{,}6$	0	467	96,0	1	1
	28	−0,30	214		0,930	
	32	−0,11	220	49,1	0,957	0,925
	36	+0,015	231	53,8	1,004	1,013
$1{,}1 \cdot 10^6$	40	0,13	243	58,5	1,055	1,101
	44	$0{,}20^5$	253	63,0	1,097	1,186
	48	$0{,}32^5$	261	67,6	1,133	1,273
	$\Theta = 35{,}4$	0	230	53,1	1	1
	14	−1,01				
	16	−0,85				
	20	−0,60		18,75	0,884*	0,778
	24	−0,41		20,25	0,918*	0,840
	28	−0,25		21,65	0,950*	0,899
$0{,}21 \cdot 10^6$	32	$-0{,}10^5$		23,0	0,978*	0,955
	36	+0,02		24,3	1,004*	1,010
	40	$0{,}13^5$		25,5	1,028*	1,060
	44	$0{,}23^3$		26,1	1,042*	1,104
	48	0,33		27,7	1,068*	1,150
	$\Theta = 35{,}4$	0		24,1	1	1
	4	−1,6		7,85	0,913*	0,833
	8	−1,30		8,1	0,925*	0,851
	12	−1,02		8,35	0,943*	0,885
	16	−0,79		8,60	0,956*	0,912
	20	−0,56		8,82	0,968*	0,935
	24	−0,36		9,04	0,979*	0,958
$0{,}03 \cdot 10^6$	28	−0,16		9,24	0,990*	0,979
	32	+0,02		9,44	1,000*	1,000
	36	0,17		9,63	1,010*	1,020
	40	0,31		9,82	1,020*	1,040
	44	0,43		10,01	1,029*	1,061
	48	$0{,}56^5$		10,20	1,037*	1,082
	$\Theta = 31{,}8$	0		9,43	1	1

* Diese α-Werte sind aus Viskositätsmessungen mit Hilfe der „Eichkurve" Abb. 4 ermittelt worden.

Tabelle 7b. *Meßwerte in anderen Lösungsmitteln (M_w 210000)*

Lösungsmittel	T (°C)	A_2 $(cm^3 g^{-2}) \cdot 10^4$	$[\eta]$ $(cm^3 g^{-1})$	T	A_2	$[\eta]$
	20	−1,13	16,1	44	−0,29	21,5
	24	−0,91	16,8	48	−0,19	22,4
Isoamylacetat	28	−0,74	17,8	52	−0,11[5]	23,3
	32	−0,61	18,8	56	−0,03	24,2
	36	−0,49[5]	19,7	60	+0,05[5]	25,1
	40	−0,37	20,5	$\Theta = 57,5$	0	24,5
	16	−0,76	17,9	44	+0,09	25,2
	20	−0,58	19,0	50	0,23	26,8
Heptanon 4	26	−0,40	20,5	56	0,38	28,4
	32	−0,21	22,1	62	0,52	29,9
	38	−0,06	23,7	$\Theta = 40,4$	0	24,4
	− 6		21,1	40	0,90	30,3
Butylacetat	+ 2	+0,35	22,7	60	1,20	34,0
	10	0,46	24,4			
	20	0,60	26,4	$\Theta \approx -20$	0	18,6
	− 6		24,6	32	0,95	31,3
	+ 2	+0,55	25,9	42	1,07	32,8
Methylisovalerat	7	0,62	26,8	52	1,19	34,3
	12	0,69	27,7	62	1,33	35,5
	22	0,82	29,4	$\Theta \approx -37$	0	19,0
	− 7		23,0	45	1,54	34,6
2-Methylpentanon 4	+ 2	+0,77	25,4	60	1,78	37,6
	16	1,01	28,7			
	30	1,23	31,6	$\Theta \approx -42$	0	16,5
	4	0,005	21,6	24	0,95	30,7
58,2% Butanon +	8	0,20	23,4	28	1,12	
41,8% Isopropanol	12	0,40	25,2	32	1,28	
	16	0,58	27,0	36	1,44	
	20	0,77	28,9	$\Theta = 4,0$	0	21,6
	4	−0,57		24	0,60	28,2
55% Butanon +	8	−0,29	20,5	28	0,79	
45% Isopropanol	12	−0,04[5]	22,4	32	0,97	
	16	+0,18	24,4	36	1,14	
	20	0,40	26,4	$\Theta = 12,8$	0	22,8

Tabelle 7b *(Fortsetzung)*

Lösungsmittel	T (°C)	A^2 (cm^3g^{-2}) · 10^4	$[\eta]$ (cm^3g^{-1}	T	A_2	$[\eta]$
	8	−1,56		28	0,32	25,9
50% Butanon +	12	−0,92		32	0,53	28,0
50% Isopropanol	16	−0,51	19,4	36	0,73	30,0
	20	−0,20	21,6	40	0,91	
	24	+0,08	23,8	$\Theta = 22,8$	0	23,1
46,8% Butanon +	18	−1,02		32	+0,23	25,2
53,2% Isopropanol	20	−0,76	18,2	36	0,46	27,4
	24	−0,36	20,5	40	0,68	29,5
	28	−0,04	23,0	$\Theta = 28,5$	0	23,3
Äthylacetat	27		40,9			
Toluol	27		46,8			
Benzol	20		64,1			

Tabelle 8. *In dieser Arbeit verwendete Messungen aus früheren Veröffentlichungen* (Polymethylmethacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln bei 25 °C)

Autor und Molekulargewicht	Lösungsmittel	A_2 (cm^3g^{-2}) · 10^4	$\bar{r}_w$ (Å)	$[\eta]$ (cm^3g^{-1})	$\alpha = \frac{\bar{r}}{\bar{r}_\Theta}$	$[\eta]/[\eta]_\Theta$
G. V. Schulz und	Butylacetat	0,46	639	184	1,368	1,92
H. Craubner[2]	Aceton	1,10	795	356	1,702	3,71
$M = 4,6 \cdot 10^6$	Dioxan	1,66	916	582	1,960	6,06
	Butylacetat	0,68	316	90	1,286	1,60
H. J. Cantow und	Aceton	1,5	384	149	1,56	2,64
O. Bodmann[32]	Äthylacetat	1,85	382	152	1,55	2,69
$M = 1,25 \cdot 10^6$	Tetrahydro-					
	furan	2,86	415	248	1,69	4,39
$[\eta]_\Theta = 56,5\,cm^3g^{-1}$	Dioxan	3,4	444	250	1,81	4,42
$r_\Theta = 245$ Å	Chloroform	4,4	510	399	2,08	7,05

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit. Der BASF Ludwigshafen, den Farbwerken Hoechst und der Firma Röhm und Haas, Darmstadt, danken wir auch an dieser Stelle für die Überlassung von Lösungsmitteln.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 201—214 (1961)

Messung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame Elektronen

Von

H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. April 1961)

Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame Elektronen wird eine Apparatur nach Vorschlägen von C. Ramsauer mit magnetischer Kreisführung der Elektronen verwandt. Diese gestattet in eindeutiger Weise, sämtliche Stoßvorgänge bei zugleich scharf definierter Elektronenenergie zu erfassen. Es gelingt, die Wirkungsquerschnitte gegen Elektronenenergien im Bereich von 49 eV bis 1,5 eV aufzunehmen. Die Ähnlichkeit im Verlauf der Benzol- und Toluol-Wirkungsquerschnitte als Funktion der Elektronenenergie ist auffällig. Der Einfluß der CH_3-Gruppe scheint durch Vergleich mit Wirkungsquerschnittmessungen des Methans und seiner Homologen beim Toluol erkennbar zu sein. Für bestimmte Elektronenenergien zeigen die Wirkungsquerschnitte charakteristische Maxima, die eine Deutung als Anregungs- oder Ionisierungsresonanzquerschnitte wahrscheinlich machen.

Einleitung

Eine zuverlässige experimentelle Methode zur Bestimmung der Wirkungsquerschnitte von Gasmolekülen gegenüber langsamen Elektronen, d.h. Elektronen im Energiebereich unterhalb etwa 100 eV bis 50 eV, ist erstmalig von Ramsauer[1,2] entwickelt worden. Neben anderen Autoren haben insbesondere Ramsauer und Mitarbeiter Wirkungsquerschnittmessungen an einer größeren Zahl von Substanzen durchgeführt. Hinsichtlich näherer Einzelheiten über die Meßmethoden und das gewonnene empirische Material sei auf die zusammenfassenden

[1] C. Ramsauer, Physik. Z. **21** (1920) 576.
[2] C. Ramsauer, Ann. Physik **66** (1921) 545.

Darstellungen von Ramsauer und Kollath[3] und Kollath[4] verwiesen.

Systematische Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Wirkungsquerschnitt und Molekülbau wurden zuerst von Brüche[5] durchgeführt; an Hand der zur Verfügung stehenden Meßwerte kam er zu dem Ergebnis, daß vornehmlich der Aufbau der äußeren Elektronenschale der Moleküle den Typ der Wirkungsquerschnittkurve als Funktion der Elektronengeschwindigkeit bestimmt, und daß die Ähnlichkeit der Wirkungsquerschnittkurven um so weitgehender ist, je ausgeprägter die Verwandtschaft des molekularen Aufbaues der verglichenen Stoffe auf Grund anderweitig gewonnener Vorstellungen angenommen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit werden die Wirkungsquerschnittkurven von Benzol und Toluol gegen Elektronen mit Energien unter 50 eV bestimmt. Sie werden hinsichtlich ihres charakteristischen Verlaufes verglichen und für die auftretenden Maxima wird der Versuch einer Deutung unternommen.

Experimenteller Teil

Die Intensitätsabnahme eines gerichteten, monoenergetischen Elektronenstrahles gehorcht beim Durchgang durch Gase einem Exponentialgesetz. Beträgt die Intensität des ungeschwächten Strahles I_0, so gilt für die Intensität I_x nach Durchlaufen der Schichtdicke x:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x}.$$

Gelingt es, sämtliche in irgendeiner Weise beeinflußten Elektronen aus dem Strahl auszuscheiden, so stellt α den Wirkungsquerschnitt, d.h. den gesamten Querschnitt aller in 1 cm³ enthaltenen Moleküle dar, der absorbierend, oder geschwindigkeitsvermindernd, oder ablenkend auf die Elektronen wirkt. Konventionell gibt man den Wirkungsquerschnitt Q_0 für den Gasdruck $p_0 = 1$ Torr bei der Gastemperatur $t_0 = 0\,^\circ\mathrm{C}$ an, so daß $\alpha = Q_0 \cdot p$ wird, wenn p der Druck bei $0\,^\circ\mathrm{C}$ ist:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-Q_0 \cdot p \cdot x}.$$

---

[3] C. Ramsauer und R. Kollath, Hdb. d. Physik (Geiger-Scheel) XXII/2 (1933) 243.

[4] R. Kollath, Hdb. d. Physik (Flügge) XXXIV (1958) 1.

[5] E. Brüche, Ergebn. exakt. Naturwiss. 8 (1929) 185.

Wegen einer genaueren Ableitung der Beziehungen sei auch hier auf die Darstellungen von RAMSAUER und KOLLATH[3] und KOLLATH[4] hingewiesen.

In Abb. 1 ist ein Querschnitt durch die nach Vorschlägen von RAMSAUER angefertigte Meßapparatur (RAMSAUER-Kästchen) dargestellt.

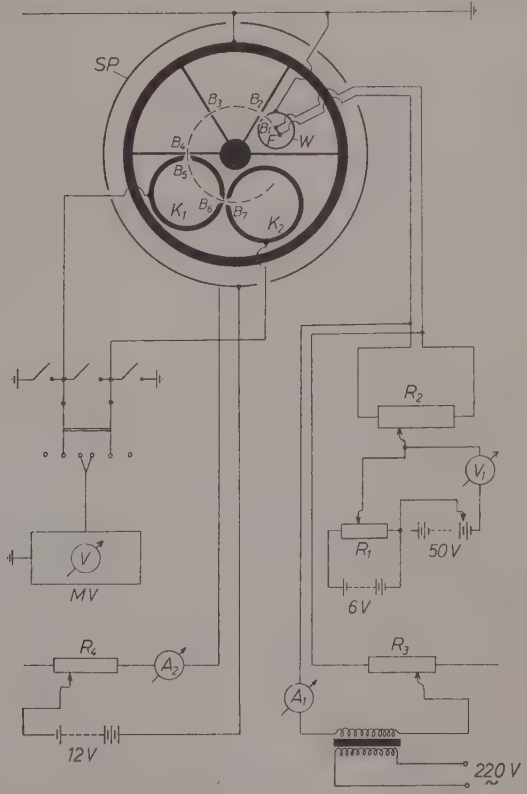


Abb. 1. RAMSAUER-Kästchen mit Schaltschema

Ein Teil der von der Glühkathode F emittierten und zwischen F und der zylindrischen Anode W beschleunigten Elektronen durchläuft den Spalt B_1. Mit Hilfe eines zur Zeichenebene senkrechten, homogenen Magnetfeldes werden Elektronen entsprechender Anfangsrichtung und Geschwindigkeit auf einer Kreisbahn durch das Spaltblendensystem B_2 bis B_7 in den Auffangkäfig K_2 geführt. Zur Bestimmung der

Wirkungsquerschnitte sind zwei Methoden üblich. Bei der sogenannten Einkäfigmethode wird die Intensität I_x des in K_2 eintretenden Elektronenstrahles beim Gasdruck p und I_x' bei p' für die gleiche kinetische Energie der Elektronen gemessen. Unter der Voraussetzung gleicher Anfangsintensitäten I_0 und I_0' ist der Wirkungsquerschnitt gegeben durch:

$$Q_0 = \frac{1}{(p-p')\cdot x} \cdot \ln\left(\frac{I_x'}{I_x} \cdot \frac{I_0}{I_0'}\right) = \frac{1}{(p-p')\cdot x} \cdot \ln \frac{I_x'}{I_x}.$$

Als Weglänge x der Elektronen ist die Kreisbahn von der Kathode F bis zur Blende B_6 einzusetzen. Meßtechnisch ist es vorteilhaft, p so zu wählen, daß die Strecke x von der Größenordnung der freien Weglänge der Elektronen (Einzelstoß) im Gas ist. Wählt man p' um mindestens zwei Größenordnungen kleiner, so kann p' gegen p vernachlässigt werden, und man kann praktisch $I_x' = I_0'$ setzen. Im Sinne der Meßmethode bezeichnet man die Messung bei p als Gasmessung und bei p' als Vakuummessung.

Der Einfluß der vom Gasdruck abhängigen Kathodenemission oder der Energieverteilung der emittierten Elektronen läßt sich durch folgendes Meßverfahren (Zweikäfigmethode) eliminieren: Man mißt beim Gasdruck p die in K_2 eintretende Elektronenintensität $I_x = I_0 \cdot e^{-Q_0 \cdot p \cdot x}$ und die in die zusammengeschalteten Käfige ($K_1 + K_2$) eintretende Elektronenintensität $I_y = I_0 \cdot e^{-Q_0 \cdot p \cdot y}$. Hierbei bedeutet y die Weglänge von der Kathode F bis Blende B_4. Bei einem anderen Druck p' mißt man entsprechend die Intensitäten $I_x' = I_0' \cdot e^{-Q_0 \cdot p' \cdot x}$ und $I_y' = I_0' \cdot e^{-Q_0 \cdot p' \cdot y}$.

Aus den vier Intensitätswerten erhält man durch einfache Umrechnung:

$$Q_0 = \frac{1}{(x-y)\,(p-p')}\left[\ln \frac{I_x'}{I_x} - \ln \frac{I_y'}{I_y}\right].$$

In diesem Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt treten die gasdruckabhängigen Intensitätsgrößen I_0 und I_0' nicht mehr auf, sondern nur noch die meßbaren Größen I_x, I_x', I_y und I_y'. Bei den Zweikäfigmessungen ist anschaulich Spalt B_4 als die eigentliche Elektronenquelle und als Absorptionsstrecke (Stoßlänge) die Bahnlänge von B_4 bis B_6 aufzufassen.

Der Vorzug der von Ramsauer eingeführten Meßmethode mit magnetischer Kreisführung der Elektronen besteht darin, daß nicht nur Elektronen, die durch Stöße Richtungsablenkungen erfahren

haben, aus dem Strahl ausgeschieden werden, sondern durch die Wirkung des Magnetfeldes ohne Zuhilfenahme elektrischer Gegenfelder auch solche, die nur eine Änderung ihres Geschwindigkeitsbetrages erfahren haben. Zudem ist aus dem vom Erzeugungsprozeß der Elektronen relativ breiten Energiespektrum nur für einen schmalen, durch die Dimensionierung der Spaltblenden vorgegebenen Bereich die Umlaufsbedingung erfüllt.

Die Intensitäten der in die Käfige K_2 bzw. $(K_1 + K_2)$ gelangenden Elektronenströme wurden elektrometrisch gemessen. Wie in der Schaltskizze (Abb. 1) angedeutet, konnten K_1 und K_2 einzeln oder gemeinsam an den Meßverstärker MV angeschlossen werden. Die Elektronenenergie wurde durch die Stärke des von einem Paar konisch gewickelter Helmholtz-Spulen SP erzeugten Magnetfeldes bestimmt. Zwischen der Elektronengeschwindigkeit v, der magnetischen Induktion B und dem Bahnradius R gilt der bekannte Zusammenhang:

$$v = \frac{e_0}{m_0} \cdot R \cdot B.$$

Mit Hilfe einer nach G. Mie[6] berechneten Eichkurve konnte aus der im Spulenstromkreis durch das Ampèremeter A_2 gemessenen Stromstärke die Magnetfeldstärke bestimmt werden. Die Spannung zwischen Kathode F und Anode W wurde jeweils so gewählt, daß für fest vorgegebene Magnetfeldstärke maximale Elektronenintensitäten in K_1 und K_2 nachgewiesen werden konnten. Als Kathode diente ein karbidierter Wolframdraht; der Heizstrom betrug 0,2 A bei einem Spannungsabfall von 1,2 V an der Kathode. Die Heizspannung wurde über einen Spannungsstabilisator ($\Delta U \leqslant 0{,}1\,\%$, Regelzeitkonstante 0,05 sec) dem 220 V Wechselspannungsnetz entnommen. Um den störenden Einfluß des vom Heizstrom verursachten Magnetfeldes möglichst klein zu halten, wurden die Zuleitungen bifilar verlegt. Das magnetische Erdfeld konnte mit Hilfe einer kreisförmigen Spule von 80 cm Durchmesser, deren Ebene durch das Meßkästchen verläuft, mit hinreichender Genauigkeit kompensiert werden.

Das Ramsauer-Kästchen hatte folgende Abmessungen: Der mittlere Radius der Elektronenbahn betrug 1,40 cm, die Bahnlänge von der Kathode bis Blende B_4 3,6 cm, bis Blende B_6 5,7 cm. Die Breite der Spaltblenden B_2, B_3, B_4 und B_6 betrug 0,08 cm, ihre Höhe 0,8 cm. Die

[6] G. Mie, Hdb. d. Experimentalphysik **11**/1 (1932) 35.

Eintrittsblenden B_5 und B_7 der Auffänger K_1 und K_2 hatten eine Breite von 0,10 cm und eine Höhe von 1,0 cm. Zur Vermeidung von Kontaktspannungen sind alle Teile aus einheitlichem Material (Messing) angefertigt worden. Um störende Elektronenreflexionen weitgehend zu vermeiden, wurden gemäß Vorschlägen Ramsauers[7] die Spaltblenden mit scharfen Kanten versehen und die Innenwände des Kästchens berußt.

Der vakuumtechnische Aufbau der Apparatur wird durch Abb. 2 skizziert. Das Ramsauer-Kästchen befindet sich in dem Kolben M, der über den Hahn H_1 mit dem Pumpaggregat verbunden werden kann.

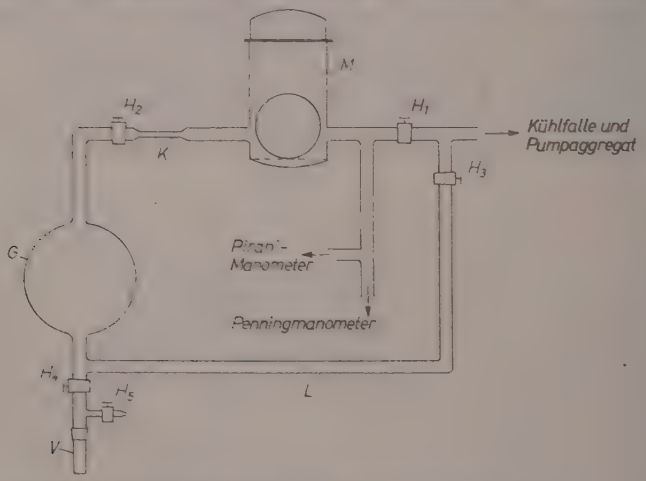


Abb. 2. Prinzipieller Aufbau der Vakuumapparatur

Aus dem Vorratskolben G kann die gasförmige Meßsubstanz über den Hahn H_2 und die Kapillare K in den Kolben M eingelassen werden. Der Gasdruck in M läßt sich im Druckbereich von etwa 1 Torr bis 10^{-5} Torr mit einem Pirani- und einem Penning-Manometer laufend überwachen. Das Penning-Manometer wurde in hinreichend weitem Abstand von M angeflanscht, um Störungen der Elektronenbahn durch dessen Magnetfeld zu vermeiden. Zur Aufnahme der flüssigen Meßsubstanz dient der Kolben V. Über die Leitung L können G und V unter Umgehung der als Strömungswiderstand dienenden Kapillaren K unmittelbar mit dem Pumpaggregat verbunden werden.

[7] C. Ramsauer, Ann. Physik 45 (1914) 1000.

Die untersuchten Substanzen wurden möglichst rein bezogen:

Benzol für UV-Spektroskopie	E. Merck Nr. 1779
Toluol zur Analyse	E. Merck Nr. 8325

Sie wurden noch zusätzlich mehrfach fraktioniert destilliert und nach Eingabe in den Vorratskolben V durch wiederholtes Einfrieren in demselben und Abpumpen der Restatmosphäre über die Leitung L entgast.

Durchführung der Messungen

Probemessungen sind sowohl nach der Zweikäfigmethode, als auch nach der Einkäfigmethode durchgeführt worden. Die Streuung der Einzelmessungen betrug bei der Zweikäfigmethode bis $\pm 20\%$ gegenüber einer Streuung von nur $\pm 2\%$ bis $\pm 3\%$ bei der Einkäfigmethode, wenn der Durchgangskäfig K_1 mit dem Auffangkäfig K_2 zusammengeschaltet wurde, also $(K_1 + K_2)$ als ein Auffangkäfig anzusehen sind.

Der erwartete Vorzug der Zweikäfigmethode, durch Eliminierung einer eventuell gasdruckabhängigen Kathodenemission die Absolutwerte der Wirkungsquerschnitte einwandfrei zu bestimmen, schien wegen der angedeuteten experimentellen Schwierigkeiten nicht gewährleistet zu sein. Da zudem bei Wirkungsquerschnittmessungen verschiedener Autoren an gleichen Substanzen im allgemeinen Abweichungen in der Höhenlage der aufgenommenen Wirkungsquerschnittkurven von 10% bis 20% und teilweise noch darüber aufgetreten sind, ohne daß die Autoren hierfür im einzelnen Gründe anzugeben in der Lage waren, schien es gerechtfertigt, auf den Versuch einer möglichst präzisen Bestimmung der Absolutwerte der Wirkungsquerschnitte zu verzichten, dafür aber mit Hilfe der gut reproduzierbaren Einkäfigmessungen ihren relativen Verlauf, d.h. die Lage der auftretenden Maxima und Minima um so genauer festzulegen.

Die allgemeine Schwierigkeit, die Absoluthöhe der Wirkungsquerschnittkurven eindeutig festzulegen, ist häufig auf den Einfluß unterschiedlicher Spaltblendenbreiten zurückgeführt worden. Jedoch haben Untersuchungen hierüber, die neben anderen Brüche[8], M. C. Green[9] und Harnwell[10] durchgeführt haben, zu widerspruchsvollen Ergebnissen geführt. Zumindest im Bereich der Elektronenenergien unter

[8] E. Brüche, Ann. Physik **4** (1930) 392.
[9] M. C. Green, Physic. Rev. **36** (1930) 239.
[10] G. P. Harnwell, Physic. Rev. **33** (1929) 559.

50 eV scheinen die verschiedenen benutzten Blendengrößen die aufgetretenen Abweichungen bei den Absolutbeträgen der Wirkungsquerschnitte nicht erklären zu können. Von R. Kollath[11] wird die Vermutung geäußert, daß die Abweichungen in der prinzipiellen Schwierigkeit quantitativer Messungen mit so langsamen Elektronen überhaupt zu suchen sind. Naheliegend dürfte allerdings auch die Annahme sein, daß im wesentlichen systematische Fehler bei der Druckmessung, die linear in das Ergebnis der Wirkungsquerschnittbestimmung eingehen, für die aufgetretenen Unterschiede in der Höhenlage der Wirkungsquerschnittkurven verantwortlich zu machen sind. Allein durch die Druckmessung mit dem Pirani-Manometer dürfte auf Grund mehrerer Eichmessungen mit dem McLeod für die Absolutwerte der in den Abb. 3 und 4 angegebenen eigenen Wirkungsquerschnittmessungen mit einem systematischen Fehler von $\pm 10\%$ bis $\pm 15\%$ zu rechnen sein. Bei Wiederholungsmessungen traten gelegentlich noch Abweichungen von einigen Prozent in der Kurvenhöhe auf, ohne daß die Ursachen hierfür mit Sicherheit feststellbar waren. Insgesamt muß wohl mit einem Fehlerbereich von etwa $\pm 20\%$ in der Höhenlage der aufgenommenen Wirkungsquerschnittkurven gerechnet werden, der sich damit in der Größenordnung der auch bei anderen Autoren aufgetretenen Fehler bewegt.

Die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte wurde in der vorliegenden Arbeit in folgender Weise durchgeführt: Der Druck p (Gasmessung) betrug bei sämtlichen Messungen $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ Torr, um einen systematischen Eichfehler des Wärmeleitungsmanometers konstant zu halten. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Gase bei diesem Druck darf außerdem die Beeinflussung der Kathodenemission durch Gasberührung als gering angesehen werden. Der kleinere Druck p' (Vakuummessung) betrug stets 10^{-5} Torr oder weniger. In diesem Druckbereich ist die Schwächung des Elektronenstrahles vernachlässigbar, so daß $I_y' = I_0$ gesetzt werden kann, der Wirkungsquerschnitt also dargestellt werden kann durch:

$$Q_0 = \frac{1}{p \cdot y} \cdot \ln \frac{I_0}{I_y}.$$

Zum Ausgleich der statistischen Fehlereinflüsse bei der Bestimmung von Q_0 wurde bei festen übrigen Apparaturparametern (Magnetischem Führungsfeld, Erdfeldkompensation, Anodenspannung, Ka-

[11] R. Kollath, Hdb. d. Physik (Flügge) XXXIV (1958) 9.

thodenheizung) im allgemeinen drei- bis viermal nacheinander der Druck p im Meßkolben M eingestellt, wobei je nach Reproduzierbarkeit bei jeder Druckeinstellung sechs- bis zwölfmal die zugehörige

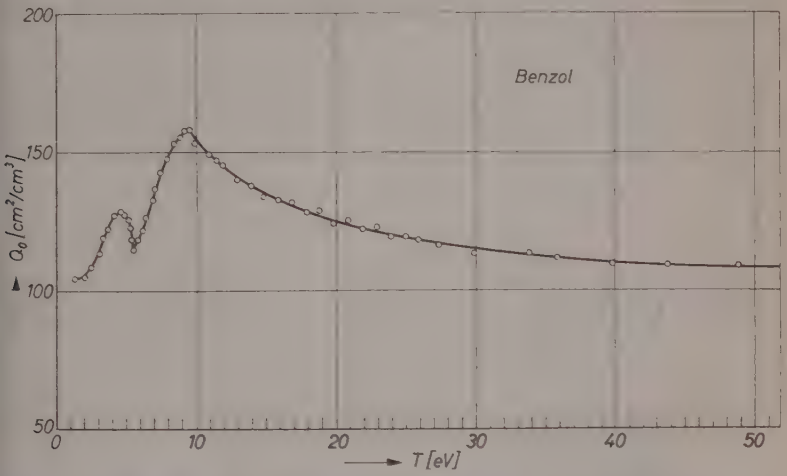


Abb. 3. Verlauf des Wirkungsquerschnittes Q_0 von Benzol als Funktion der Elektronenenergie T

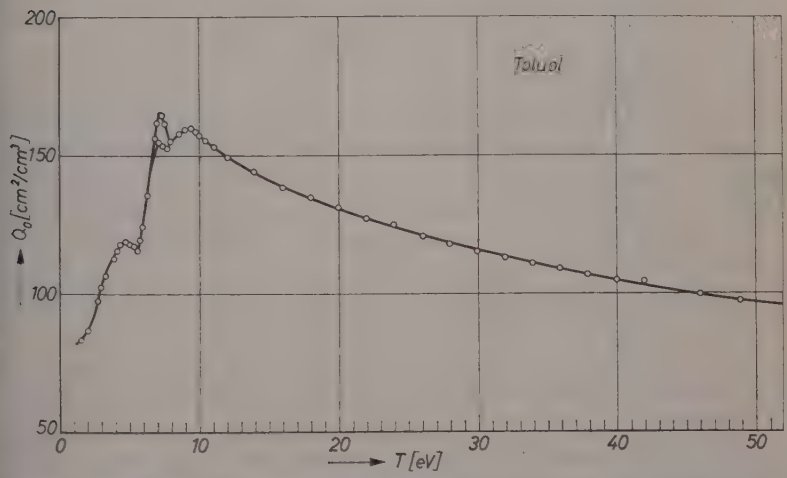


Abb. 4. Verlauf des Wirkungsquerschnittes Q_0 von Toluol als Funktion der Elektronenenergie T

Elektronenintensität I_y gemessen wurde. Nach Abpumpen des Gases wurde anschließend jeweils gleich häufig die zugehörige Elektronenintensität I_0 bestimmt. Jeder der in den Abb. 3 und 4 angegebenen Meßpunkte stellt also einen Mittelwert aus einer größeren Zahl I_0/I_y-Bestimmungen bei drei- bis viermaliger Einstellung des Druckes dar. Die Reproduzierbarkeit der Wirkungsquerschnittmessung bei erneuter Gasdruckeinstellung war im allgemeinen auf etwa $\pm 2\%$ gewährleistet und kann als Maß für die Reproduzierbarkeit der Druckeinstellung

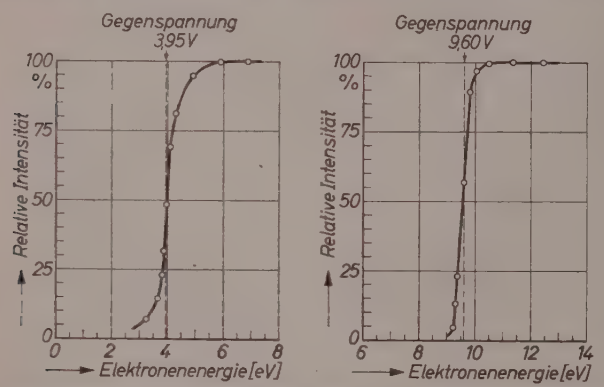


Abb. 5. Gegenspannungskurven bei 3,95 V und 9,60 V Gegenspannung an $(K_1 + K_2)$. Relative Elektronenintensitäten als Funktion der durch Magnetfeldstärke und Beschleunigungsspannung bestimmten Elektronenenergie

selbst angesehen werden. Besondere Schwierigkeiten bereitete allerdings die Festlegung der Relativhöhe des Wirkungsquerschnittmaximums des Toluols bei 7,1 eV in bezug auf den übrigen Kurvenverlauf. Hier wurden bei mehrmaliger Durchmessung die in Abb. 4 dargestellten Kurventypen oder Zwischenwerte gefunden, ohne daß eine Klärung über den tatsächlichen Kurvenverlauf gelungen ist.

Der berechnete Zusammmenhang zwischen Magnetfeldstärke (Spulenstrom) und Elektronenenergie ist durch Aufnahme von Gegenspannungskurven Abb. 5 geprüft worden. Die Käfige $(K_1 + K_2)$ wurden dazu an das entsprechende Gegenpotential gelegt und die Elektronenintensitäten gemessen, die bei variabler, durch die Spulenstromstärke vorgegebener Energie $(K_1 + K_2)$ noch erreichten. Die Anodenspannung wurde jeweils so gewählt, daß man sich im Maximum der Energieverteilung der Elektronen bewegte. Extrapolation über den linearen Teil

der Kurve bei 9,6 V Gegenspannung ergibt eine Energieverteilung von $\pm 3\%$ um den Mittelwert, der 0,1 eV unter dem erwarteten Wert liegt; bei 3,95 V Gegenspannung liegt die mittlere Elektronenenergie 0,1 eV über dem erwarteten Wert. Diese geringen Abweichungen können auf zufällige Fehlereinflüsse bei der Aufnahme der Gegenspannungskurven zurückzuführen sein. Die beiden Kurven verdeutlichen den zunehmenden Einfluß von Störeffekten mit abnehmender Elektronenenergie. Der stark gekrümmte Verlauf der Gegenspannungskurve bei 3,95 V dürfte durch reflektierte Elektronen verursacht sein, deren Einfluß beim Arbeiten mit langsamsten Elektronen in verstärktem Maße störend in Erscheinung tritt.

Über die Fehlergrößen bei der Lagebestimmung der Kurvenextrema entscheidet im wesentlichen die Fehlerbreite in der Ermittlung der Elektronenenergie. Als ein vernünftiges Maß für den Fehlerbereich in der Festlegung der Elektronenenergie kann die Halbwertsbreite der durch Extrapolation über den linearen Teil der Gegenspannungskurven gefundenen Energieverteilung angesehen werden. Dies bedeutet, daß für die Lage der bei Benzol und Toluol aufgetretenen Wirkungsquerschnittextrema zwischen 4,6 eV und 9,6 eV ein Fehlerbereich von maximal etwa $\pm 0{,}3$ eV angenommen werden muß.

Diskussion der Messungen

Ein Vergleich des Wirkungsquerschnittverlaufes beim Toluol und Benzol läßt auffallende Ähnlichkeiten zwischen beiden Kurven erkennen. Gemeinsam ist ihnen ein Maximum bei 4,6 eV mit einem anschließenden Minimum bei 5,6 eV, sowie der monotone Abfall der Kurven von etwa 10 eV zu höheren Energien. Beim Benzol befindet sich ein zweites Maximum bei 9,6 eV; diesem etwa zugeordnet zeigt Toluol ein Maximum bei 9,3 eV. Die Toluolkurve zeigt als wesentlichen Unterschied zur Benzolkurve ein weiteres Maximum bei 7,1 eV, dessen Relativhöhe bezüglich des übrigen Kurvenverlaufes allerdings nicht sicher festgelegt werden konnte.

Durch Vergleich mit anderen Messungen scheint für die hier untersuchten Substanzen die Möglichkeit gegeben zu sein, die Wirkungsquerschnittmaxima zu Ionisierungs- und Anregungsenergien in Beziehung zu setzen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über Messungen der Ionisierungsenergien U_i verschiedener Autoren durch Elektronenstoß für Benzol und Toluol:

Meß-substanz	U_i eV	Autor	Jahr	Lit.-Zitat
Benzol	9,6 ± 0,1	P. E. Boucher	1922	[12]
Benzol	9,43	R. E. Honig	1948	[13]
Benzol	9,6 ± 0,2	J. D. Morrison	1951	[14]
Benzol	9,5 ± 0,2	H. Hartmann und H. Grunert	1952	[15]
Toluol	8,5 ± 0,5	P. E. Boucher	1922	[12]
Toluol	8,92	W. C. Price und A. D. Walsh	1947	[16]
Toluol	9,1	H. Hartmann und M. B. Svendsen	1957	[17]

Das Wirkungsquerschnittmaximum des Benzols der eigenen Messungen bei 9,6 eV kann an Hand der Tabelle als Resonanzeffekt infolge Ionisierung des Benzols gedeutet werden.

Die Lage des Maximums der Toluolkurve bei 9,3 eV stimmt mit den gemessenen Ionisierungsenergien nicht in gleicher Weise wie beim Benzol überein. Dennoch ist im Bereich der Fehlergrenzen auch für dieses Maximum noch eine Zuordnung als Ionisierungsresonanzquerschnitt möglich.

Durch Elektronenstoß fand Boucher[12] für Benzol und Toluol Anregungsenergien bei 6,0 eV bzw. 6,2 eV. Bei diesen Elektronenenergien sind keine Querschnittsmaxima aufgetreten.

Für die Kurvenmaxima beider Substanzen bei 4,6 eV finden sich in der Lage der in den Abb. 6 und 7 nach Friedel und Orchin[18] wiedergegebenen Absorptionsbanden Entsprechungen. Eine Auflösung der Bandenstruktur mit der vorliegenden Apparatur ist selbstverständlich nicht möglich. Die Breite der Bande des Benzols erstreckt sich von $\lambda = 2{,}23 \cdot 10^3$ Å bis $\lambda = 2{,}80 \cdot 10^3$ Å entsprechend 5,6 eV bis 4,6 eV, die Breite der Toluolbande von $\lambda = 2{,}30 \cdot 10^3$ Å bis $\lambda = 2{,}80 \cdot 10^3$ Å entsprechend 5,4 eV bis 4,6 eV. Die gemessenen Wirkungsquerschnittmaxima liegen also jeweils an der langwelligen Bandengrenze und ihre Deutung als Resonanzquerschnitte der Elektronenanregung erscheint naheliegend.

[12] P. E. Boucher, Physic. Rev. **19** (1929) 139.

[13] R. E. Honig, J. chem. Physics **16** (1948) 105.

[14] J. D. Morrison, J. chem. Physics **19** (1951) 1305.

[15] H. Hartmann und H. Grunert, Z. physik. Chem. **199** (1952) 259.

[16] W. C. Price and A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **191** (1947) 22.

[17] H. Hartmann und M. B. Svendsen, Z. physik. Chem. Neue Folge **11** (1957) 16.

[18] R. A. Friedel and M. Orchin, U.V.-Spectra of Aromat. Compounds. New York, 1951.

Mit der Lage des Maximums der Toluolkurve bei 7,1 eV vergleichbare spektroskopische Meßdaten konnten nicht gefunden werden; doch dürfte es nach Wirkungsquerschnittmessungen von BRÜCHE[19,20] auf den Einfluß der CH_3-Gruppe zurückzuführen sein. BRÜCHE fand bei ersten Untersuchungen[19] im durchgemessenen Geschwindigkeitsbereich von $1\sqrt{\text{eV}}$ bis $7\sqrt{\text{eV}}$ ein einziges Wirkungsquerschnittmaximum

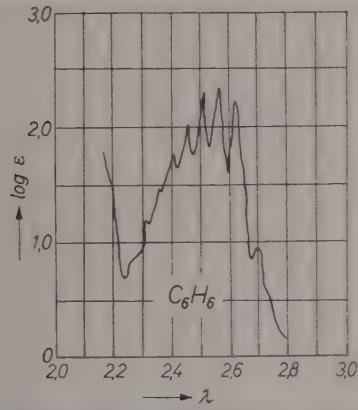


Abb. 6. Absorptionsspektrum des Benzols nach FRIEDEL und ORCHIN

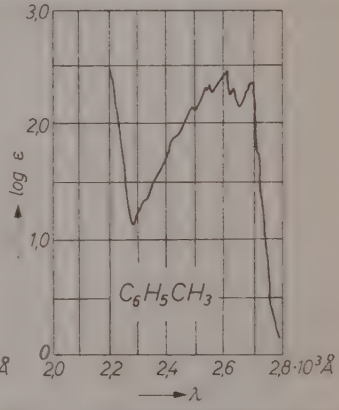


Abb. 7. Absorptionsspektrum des Toluols nach FRIEDEL und ORCHIN

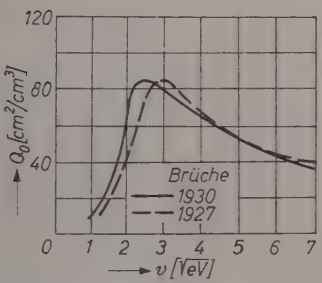


Abb. 8

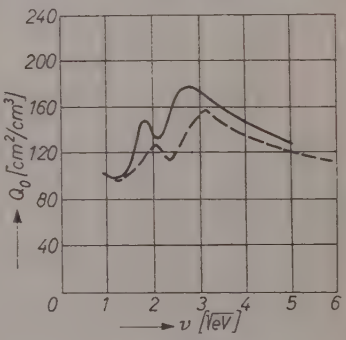


Abb. 9

Abb. 8. Wirkungsquerschnittkurve des Methans als Funktion der Elektronengeschwindigkeit nach BRÜCHE

Abb. 9. Wirkungsquerschnittkurve des Benzols als Funktion der Elektronengeschwindigkeit. — nach HOLST und HOLTSMARK; ---- nach eigenen Messungen

[19] E. BRÜCHE, Ann. Physik **83** (1927) 1065.

[20] E. BRÜCHE, Ann. Physik **4** (1930) 387.

des CH_4 bei $3\sqrt{\text{eV}} \triangleq 9$ eV. In einer späteren Arbeit[20] stellte er dann mit einer neuen Apparatur das Maximum des Methans bei $2{,}6\sqrt{\text{eV}} \triangleq 6{,}75$ eV fest. Auch die von Brüche gemessenen Homologen des Methans bis zum Butan zeigen jeweils ein einziges Maximum der Wirkungsquerschnitte bei der gleichen Elektronengeschwindigkeit. Die Absoluthöhe der Maxima nimmt dabei etwa proportional mit der Anzahl der *C-H*-Bindungen zu. Das Maximum des Toluolwirkungsquerschnittes bei 7,1 eV $\triangleq 2{,}66\sqrt{\text{eV}}$ liegt also zwischen den beiden von Brüche gefundenen Werten für die Lage des CH_4-Maximums, jedoch näher an dem später gefundenen Wert. Eine Zuordnungsmöglichkeit erscheint darum durchaus naheliegend. Die von Brüche 1930 veröffentlichten CH_4-Kurven sind in Abb. 8 wiedergegeben.

Eine von Holst und Holtsmark[21] veröffentlichte Wirkungsquerschnittkurve des Benzols als Funktion der Elektronengeschwindigkeit zeigt Abb. 9. Zum Vergleich ist auch die Kurve nach eigenen Messungen eingetragen worden. Beide Kurven zeigen den gleichen typischen Verlauf, doch bestehen beträchtliche Abweichungen sowohl in der Höhenlage der Kurven, als auch in der Lage der Kurvenextrema. Eine Fehlerdiskussion ist von Holst und Holtsmark nicht durchgeführt worden; auf Grund der Tatsache, daß ihre Messungen nach der Einkäfigmethode durchgeführt worden sind, schätzen sie den Fehler in der Absoluthöhe der Kurve auf einige Prozent. Im Zusammenhang mit den üblicherweise auftretenden Fehlergrößen bei Wirkungsquerschnittmessungen mit langsamen Elektronen mag diese Fehlerabschätzung optimistisch anmuten. Immerhin kann wegen der Schwierigkeiten bei der Festlegung der Absoluthöhe der eigenen Messungen angenommen werden, daß die Messungen von Holst und Holtsmark die wirkliche Kurvenhöhe besser wiedergeben.

Über die Fehlergrößen bei der Lagebestimmung der ohnehin recht abgerundeten Kurvenextrema liegen von Holst und Holtsmark keine Angaben vor; eine Zuordnung zur Ionisierungsenergie oder zu Elektronenanregungsenergien des Benzols ist jedenfalls nicht möglich. Da von ihnen zudem weder Meßpunkte angegeben, noch irgendwelche Aussagen über die Eichung des magnetischen Führungsfeldes der Elektronen gemacht worden sind, dürften die eigenen Messungen in dieser Hinsicht die zuverlässigeren Resultate geliefert haben.

Wir danken dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Mitteln.

[21] W. Holst und J. Holtsmark, D. K. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 4 (1931) 89.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 215 -232 (1961)

Berechnung der Normalfrequenzen von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle

Von

Hermann Hartmann und Edgar König

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 29. April 1961)

Auf Grund elektrostatischer Vorstellungen wird eine Methode zur Berechnung der Normalfrequenzen der Metall-Ligand-Bindung in Komplexverbindungen der Übergangsmetalle angegeben. Die Potentialfunktion des Komplexions setzt sich aus der elektrostatischen Wechselwirkung der Kerne und der Kristallfeldstabilisierungsenergie des Zentralions zusammen. Die Normalfrequenzen werden mit Hilfe des Wilsonschen Verfahrens unter Verwendung geeigneter Koordinaten erhalten. Die entwickelten Vorstellungen werden auf den Fall oktaedrischer Symmetrie angewendet.

Numerische Rechnungen werden für Chromkomplexe ausgeführt und die erhaltenen Normalfrequenzen mit den für das Ion $[Cr\,(CN)_6]^{3-}$ aus Infrarot- und Raman-Spektren ermittelten Frequenzen verglichen.

1. Einleitung und Problemstellung

Bei den anorganischen Komplexverbindungen liegt die eigenartige Situation vor, daß eine große Anzahl ihrer Eigenschaften mit Hilfe der auf elektrostatischen Vorstellungen beruhenden Ligandenfeldtheorie[1] zufriedenstellend erklärt werden kann, während die gleichen Vorstellungen für einige wenige ihrer Eigenschaften wie z. B. die Schwingungsfrequenzen als unzutreffend erachtet werden. Bisher glaubte man, die auftretenden Schwingungsfrequenzen nur unter Annahme wesentlich kovalenter Bindungen verstehen zu können[2]. Mit diesen Vorstellungen

[1] Vgl. z. B. F. E. Ilse und H. Hartmann, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239; H. Hartmann und H. L. Schläfer, Angew. Chem. **70** (1958) 155; Y. Tanabe and S. Sugano, J. phys. Soc. Japan **9** (1956) 753; W. Moffitt und C. J. Ballhausen, Annu. Rev. physic. Chem. **7** (1956) 107.

[2] Siehe z. B. S. Mizushima, I. Nakagawa and J. V. Quagliano, J. chem. Physics **23** (1955) 1367.

ist man jedoch nicht in der Lage, die Energie des Moleküls in Abhängigkeit von den Auslenkungen der Kerne mit genügender Genauigkeit anzugeben. Deshalb beschränkte man sich im allgemeinen darauf, unter Verwendung bestimmter empirischer Potentialansätze die Kraftkonstanten aus den beobachteten Ultrarot- und RAMAN-Frequenzen zu ermitteln.

Die große Bedeutung der Ligandenfeldtheorie ließ es angebracht erscheinen zu untersuchen, ob man unter Zugrundelegung elektrostatischer Modell-Vorstellungen die in Komplexmolekülen auftretenden Schwingungsfrequenzen verstehen kann.

Die bei Komplexverbindungen beobachtbaren Schwingungsfrequenzen lassen sich in drei Typen einteilen:

1. die Gerüstfrequenzen der Metall-Ligand-Bindung,

2. die durch das Vorhandensein des Zentralions leicht modifizierten Schwingungsfrequenzen des Liganden (falls der freie Ligand selbst ein Molekül ist),

3. zusätzliche Schwingungsfrequenzen des Liganden, die bei seiner Koordination an das Zentralion möglich werden (z.B. solche vom rocking-Typ).

Im Rahmen unserer Näherung scheint es zweckmäßig zu sein, die drei Typen von Frequenzen getrennt zu behandeln. Die Schwingungsfrequenzen vom Typ 2 und 3 wurden vom elektrostatischen Standpunkt bereits von SARTORI und FURLANI[3] am Beispiel des koordinierten Wassermoleküls behandelt. Daher werden wir uns im folgenden auf die Gerüstfrequenzen der Metall-Ligand-Bindung beschränken.

2. Grundzüge der verwendeten Modellvorstellung

2.1. Aufstellung der Potentialfunktion

Die Zentralionen der Komplexmolekeln stehen unter der Wirkung eines von den umgebenden Liganden herrührenden elektrischen Feldes, das eine Aufspaltung eines im freien Ion entarteten Termes hervorrufen kann[1]. Ein Elektronenaustausch mit den Liganden, die durch Punktladungen oder Punktdipole angenähert werden, bleibt grundsätzlich unberücksichtigt, so daß diese nur insofern in Erscheinung treten, als sie das Komplexfeld aufbauen.

Unter diesen Voraussetzungen setzt sich die potentielle Energie einer Komplexmolekel aus der elektrostatischen Wechselwirkung der

[3] G. SARTORI und C. FURLANI, Z. physik. Chem. Neue Folge **15** (1958) 336.

Kerne untereinander und der Wechselwirkung der Elektronen des Zentralions mit dem Ligandenfeld zusammen, die ein zusätzliches Absinken des Grundterms zur Folge hat. Der zweite Energieanteil kann als Kristallfeld-Stabilisierungsenergie bezeichnet werden.

Betrachten wir ein oktaedrisches Komplexmolekül mit einfach negativ geladenen Ionenliganden vom Typ $[XY_6]$, so wird die Kernwechselwirkung beschrieben durch[4]

$$V_{ion}^{el} = -\sum_{i=1}^{6} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{6} \frac{B}{r_i^n} + \sum_{\substack{i \neq j \\ vic.}} \frac{e^2}{q_{ij}} + \sum_{\substack{i \neq k \\ geg.}} \frac{e^2}{p_{ik}}. \tag{1}$$

Dabei ist Z die Ladungszahl des Zentralions, r_i sind die Abstände Zentralion—Ligand, q_{ij} die Abstände benachbarter Liganden untereinander und p_{ik} die Abstände einander gegenüberliegender Liganden. Dem ersten Glied, das die elektrostatische Anziehung zwischen Zentralion und den Liganden beschreibt, wurde dabei ein Bornsches Abstoßungsglied[5] beigefügt. Die darin auftretende Konstante B wird aus der Forderung für das Vorliegen eines Minimums der Potentialkurve beim Gleichgewichtsabstand

$$\left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0 \tag{2}$$

ermittelt. Das dritte und vierte Glied beschreiben die gegenseitige Abstoßung der Liganden untereinander.

Beim Vorhandensein von Dipolliganden erhält man ganz analog

$$\begin{aligned} V_{dipol}^{el} = &-\sum_{i=1}^{6} \frac{Ze\,(\mu_0+\mu_i)}{r_i^2} + \sum_{i=1}^{6} \frac{B}{r_i^n} \\ &+ \sum_{\substack{i \neq j \\ vic.}} \frac{(\mu_0+\mu_i)^2}{q_{ij}^3} (2 \cos \varphi_i \cdot \cos \varphi_j + \sin \varphi_i \cdot \sin \varphi_j) \\ &+ \sum_{\substack{i \neq k \\ geg.}} \frac{(\mu_0+\mu_i)^2}{p_{ik}^3} (2 \cos \varphi_i \cdot \cos \varphi_k + \sin \varphi_i \cdot \sin \varphi_k) + 6\,\frac{\mu_i^2}{2\alpha}. \end{aligned} \tag{3}$$

Die einzelnen Glieder dieses Ausdruckes haben die entsprechende Bedeutung wie oben. φ_i und φ_j bzw. φ_k bedeuten die Winkel, welche je zwei Dipolliganden mit ihrer Verbindungsgeraden schließen, μ_0 stellt das permanente, μ_i das induzierte Dipolmoment der Liganden dar. Der letzte Term in (3) ist die Energie, die erforderlich ist, um die induzierten Dipole zu bilden, wobei α die Polarisierbarkeit bedeutet.

[4] A. Magnus, Z. anorg. Chem. **124** (1922) 288.

[5] M. Born, Z. Physik **7** (1921) 124.

Zur Berechnung der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie (CFSE) wollen wir vereinfachend annehmen, daß das beteiligte Zentralion der ersten Übergangsmetallreihe und der Elektronenkonfiguration $[A](3d)^n$* angehört. In diesem Fall läßt sich der HAMILTON-Operator des Problems in der Form

$$H = H^0 + H' \tag{4}$$

schreiben, wobei H^0 der HAMILTON-Operator des freien Ions und H' der HAMILTON-Operator des Kristallfeldes[1] ist.

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{e=1}^{n} \nabla^2 + U(\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n) \tag{5}$$

$$H' = \sum_{e=1}^{n} \sum_{i=1}^{6} \frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{a}_i|} \,. \tag{6}$$

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte von H^0 können als bekannt angesehen werden. Von diesen ausgehend sind dann die Eigenwerte der SCHRÖDINGER-Gleichung für das Ion im Komplexfeld

$$H\Psi \equiv (H^0 + H')\,\Psi = E\Psi \tag{7}$$

durch Störungsrechnung mit H' zu ermitteln. Dabei ist es zweckmäßig, solche Linearkombinationen der miteinander entarteten Eigenfunktionen $\langle \gamma' L M_L'|$ des ungestörten HAMILTON-Operators H^0 zu bilden, die sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe O_h des Moleküls transformieren. Liegt das Molekül im schwingungslosen Zustand vor, so tritt das Säkularproblem in maximal ausreduzierter Form auf:

$$|\langle s\Gamma_j|H'|t\Gamma_j\rangle - E(\Gamma_j) \cdot \delta_{st}| = 0 \tag{8}$$

$\langle s\Gamma_j|$ bedeutet dabei die s-te Eigenfunktion, die zur irreduziblen Darstellung Γ_j gehört. Führt das Molekül Schwingungen aus, so ändert sich im allgemeinen seine Symmetrie, so daß die Funktionen $\langle s\Gamma_j|$ nicht mehr die richtigen Linearkombinationen darstellen. Deswegen treten auch auf den Stellen der Säkulardeterminante Matrixelemente endlicher Größe auf, an denen im schwingungslosen Fall Nullen standen. Zugleich werden sich im allgemeinen auch die übrigen Matrixelemente ändern. Sind jedoch die Auslenkungen der einzelnen Kerne aus ihren Ruhelagen klein, so werden auch die zusätzlich auftretenden Matrix-

* $[A]$ steht zur Abkürzung für die abgeschlossene Argonschale.

elemente von geringem Betrag sein. Die so erhaltene Säkulardeterminante

$$|\langle s\Gamma_j|H'|t\Gamma_j\rangle_{0_h} + \langle s\Gamma_j|H'|t\Gamma_j\rangle' - E\cdot\delta_{st}| = 0 \tag{9}$$

wird nach ihren Unterdeterminanten entwickelt, wobei nur diejenigen Glieder berücksichtigt werden sollen, die als Faktor höchstens eines der als klein angesehenen Matrixelemente $\langle s\Gamma_j|H'|t\Gamma_j\rangle'$ enthalten. Die niedrigste Wurzel des Säkularproblems stellt dann das Absinken der Energie des Grundterms des Zentralions im Feld der Liganden als Funktion der Koordinaten der einzelnen Liganden dar.

Zur Berechnung der einzelnen Matrixelemente $\langle s\Gamma_j|H'|t\Gamma_j\rangle$ werden die Eigenfunktionen $\langle s\Gamma_j|$ in antimetrische Produkte von Einelektronen-Eigenfunktionen umgeschrieben[6]. Damit lassen sich die Matrixelemente von

$$H' = \sum_{e=1}^{n} h'(e) \tag{10}$$

auf solche von h' im Einelektronenproblem zurückführen[7]. Die Berechnung der sich so ergebenden Integrale $(m_l|h'|m_l')$ wird dadurch ermöglicht, daß man die Störung h' um das Zentralion nach Kugelfunktionen entwickelt[8]

$$h' = e^2 \sum_{i=1}^{6} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{2}{2k+1} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \theta_k^{|m|}(\vartheta_e)\cdot\theta_k^{|m|}(\vartheta_i)\cdot e^{im(\varphi_e-\varphi_i)}. \tag{11}$$

Darin bedeuten $r_<$ den kleineren und $r_>$ den größeren der beiden Abstände $|\boldsymbol{r}_e|$ und $|\boldsymbol{a}_i|$. In dieser Entwicklung sind nur die Glieder mit $k \leqslant 2l$ ungleich Null; außerdem sind bei d-Elektronen nur gerade k wirksam. Also treten in der ersten Übergangsmetallreihe nur Entwicklungsglieder mit $k = 0,2,4$ auf.

Nach Ermittlung aller enthaltenen Matrixelemente ergibt sich ein expliziter Ausdruck für die Kristallfeldstabilisierungsenergie. Da die Wechselwirkung der d-Elektronen des Zentralions mit den Liganden auch in der elektrostatisch ermittelten Kernwechselwirkung enthalten ist, muß sie daher noch um diesen Anteil korrigiert werden. Die Summe der so korrigierten Kernwechselwirkung und der CFSE stellt dann in

---

[6] N. M. Gray and L. A. Wills, Physic. Rev. **38** (1931) 248.

[7] E. U. Condon and G. H. Shortley, Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1953.

[8] H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, Quantum Chemistry, New York, London, 1954.

der angenommenen Näherung die potentielle Energie der Komplexmolekel dar

$$V = V^{el}(r_i, q_{ij}, p_{ik}) + V^{qu}(r_i, \vartheta_i, \varphi_i). \tag{12}$$

2.2. Berechnung der Normalfrequenzen

Da im allgemeinen beide Energieanteile in verschiedenen Koordinaten aufgestellt werden, müssen sie für die weitere Rechnung in ein gemeinsames Koordinatensystem transformiert werden. Als Koordinaten könnten etwa die zur Beschreibung der inneren Bewegungen von Molekülen oft verwendeten $3N-6$ inneren Koordinaten S_t verwendet werden. Bei kleinen Auslenkungen der Kerne aus ihren Ruhelagen sind die inneren Koordinaten S_t mit den $3N$ Verrückungen in kartesischen Koordinaten ξ_i mittels der linearen Beziehungen[9]

$$S_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti}\,\xi_i \qquad t = 1,2,\ldots,3N-6 \tag{13}$$

verknüpft. Wegen der Unbestimmtheit der Koordinate φ auf der z-Achse des Kugelkoordinatensystems besteht jedoch keine entsprechende eindeutige Beziehung zwischen den inneren Koordinaten S_t und den Auslenkungen in Kugelkoordinaten Δr_i, $\Delta\vartheta_i$, $\Delta\varphi_i$.

Die dadurch hervorgerufenen Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man die in (12) auftretenden Koordinaten durch kartesische Koordinaten ausdrückt und die so erhaltene Potentialfunktion um das Potentialminimum in eine Reihe entwickelt. Die Konstante B bestimmt man mittels (2) so, daß die linearen Glieder dieser Entwicklung verschwinden. Dann stellen die Koeffizienten der quadratischen Glieder die Matrixelemente $F_{ii'}$ der F-Matrix[9] dar, und damit nimmt die potentielle Energie des Systems bei Vernachlässigung von Anharmonizitätsgliedern die Form an

$$2\,V = \sum_{ii'} F_{ii'}\,\xi_i\,\xi_{i'}\,. \tag{14}$$

Die G-Matrix[9] nimmt bei Verwendung der kartesischen Verrückungen ξ_i Diagonalform an; ihre Elemente sind bei der Verbindung $[XY_6]$

$$G_{ll} = \begin{cases} \dfrac{1}{m_y} = \mu_y & l = 1,2,\ldots 3N-3 \\ \dfrac{1}{m_x} = \mu_x & l = 3N-2, 3N-1, 3N, \end{cases} \tag{15}$$

[9] E. B. WILSON, J. C. DECIUS and P. C. CROSS, Molecular Vibrations, New York, 1955.

wenn m_x und m_y die Massen der enthaltenen Atome X und Y bedeuten. Die kinetische Energie ist dann

$$2T = \sum_{ii'} \dot{\xi}_i \, (G^{-1})_{ii'} \, \dot{\xi}_{i'} = \sum_i m_i \, \dot{\xi}_i \, \dot{\xi}_{i'} \,. \tag{16}$$

Werden die Verrückungen ξ_i in der Weise linear kombiniert, daß sich die so erhaltenen „äußeren" Symmetriekoordinaten

$$\overline{S}_h = \sum_i U_{hi} \, \xi_i \tag{17}$$

nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe des Moleküls transformieren, so erscheint die mit der gleichen Matrix $\boldsymbol{U}$ transformierte F-Matrix

$$\overline{\boldsymbol{F}} = \boldsymbol{U}\boldsymbol{F}\boldsymbol{U}^{-1} \tag{18}$$

und zugleich die Säkulargleichung

$$|\overline{\boldsymbol{F}}\,\overline{\boldsymbol{G}} - \lambda \boldsymbol{E}| = 0 \tag{19}$$

dann in voll ausreduzierter Form, wenn die Matrix $\boldsymbol{U}$ orthogonal ist. In diesem Fall kann das Verfahren von Wilson[9,10] angewendet werden.

Eine Erschwerung tritt insofern ein, als der Grad der Säkulargleichung um sechs größer ist als bei Verwendung von inneren Koordinaten. Durch nachträgliche Berücksichtigung der Sätze von der Schwerpunkts- und Drehimpulserhaltung erhält man schließlich auch hier eine Säkulargleichung von Grad $3N$—6, die aus Symmetriegründen in gleicher Weise aufspaltet wie in inneren Koordinaten. Die Wurzeln λ dieser Säkulargleichung bestimmen die Normalfrequenzen ν des Problems, wobei $\lambda = 4\pi^2\nu^2 = 4\pi^2c^2\omega^2$ ist.

2.3. Die Symmetriekoordinaten

Die Ermittlung der Wurzeln der Säkulargleichung (19) wird wesentlich erleichtert, wenn an Stelle der Koordinaten ξ_i mittels (17) Symmetriekoordinaten eingeführt werden.

Wir verwenden bei unserer Behandlung den folgenden Satz von Symmetriekoordinaten:

---

[10] E. B. Wilson, J. chem. Physics **7** (1939) 1041; **9** (1941) 76.

$$
\begin{aligned}
S_1^{(A_{1g})} &= \frac{1}{\sqrt{6}}\,(\Delta x_1 - \Delta x_3 + \Delta y_2 - \Delta y_4 - \Delta z_5 + \Delta z_6)\\
S_{2a}^{(E_g)} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}\,(\Delta x_1 - \Delta x_3 + \Delta y_2 - \Delta y_4 + 2\Delta z_5 - 2\Delta z_6)\\
S_{2b}^{(E_g)} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_1 - \Delta x_3 - \Delta y_2 + \Delta y_4)\\
S_{3a}^{(F_{1u})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta z_1 + \Delta z_2 + \Delta z_3 + \Delta z_4)\\
S_{3b}^{(F_{1u})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta y_1 + \Delta y_3 + \Delta y_5 + \Delta y_6)\\
S_{3c}^{(F_{1u})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_2 + \Delta x_4 + \Delta x_5 + \Delta x_6)\\
S_{4a}^{(F_{1u})} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\Delta z_5 + \Delta z_6)\\
S_{4b}^{(F_{1u})} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\Delta y_2 + \Delta y_4)\\
S_{4c}^{(F_{1u})} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\Delta x_1 + \Delta x_3)\\
S_{5a}^{(F_{2g})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_2 - \Delta x_4 + \Delta y_1 - \Delta y_3)\\
S_{5b}^{(F_{2g})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_6 - \Delta x_5 + \Delta z_1 - \Delta z_3)\\
S_{5c}^{(F_{2g})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta y_6 - \Delta y_5 + \Delta z_2 - \Delta z_4)\\
S_{6a}^{(F_{2u})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta z_1 - \Delta z_2 + \Delta z_3 - \Delta z_4)\\
S_{6b}^{(F_{2u})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta y_1 + \Delta y_3 - \Delta y_5 - \Delta y_6)\\
S_{6c}^{(F_{2u})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_2 + \Delta x_4 - \Delta x_5 - \Delta x_6)\\
R_{1a}^{(F_{1g})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_4 - \Delta x_2 + \Delta y_1 - \Delta y_3)\\
R_{1b}^{(F_{1g})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta x_5 - \Delta x_6 + \Delta z_1 - \Delta z_3)\\
R_{1c}^{(F_{1g})} &= \frac{1}{2}\,(\Delta y_5 - \Delta y_6 + \Delta z_2 - \Delta z_4)\\
T_{1a}^{(F_{1u})} &= \Delta x_M\\
T_{1b}^{(F_{1u})} &= \Delta y_M\\
T_{1c}^{(F_{1u})} &= \Delta z_M
\end{aligned}
\qquad (20)
$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Transformation zwischen den beiden Koordinatensätzen durch eine orthogonale Matrix beschrieben wird.

Die möglichen Schwingungen des molekularen Gebildes $[XY_6]$ induzieren eine Darstellung, die in folgender Weise zerfällt

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}. \tag{21}$$

Von den Normalschwingungen, die sich gemäß den darin enthaltenen irreduziblen Darstellungen transformieren, sind diejenigen der Rasse A_{1g}, E_g und F_{2g} RAMAN-aktiv, die zwei der Rasse F_{1u} ultrarotaktiv und die der Rasse F_{2u} inaktiv. Bei Verwendung von Symmetriekoordinaten wird demnach die Säkulargleichung in der durch (21) beschriebenen Weise aufspalten.

3. Berechnung der Normalfrequenzen oktaedrischer Komplexverbindungen mit Cr^{3+} als Zentralion

3.1. Die Potentialfunktion

Beim Cr^{3+}-Ion mit der Konfiguration $[A]3d^3$ liegt der besonders einfach geartete Fall vor, daß der aus dem ^4F-Grundterm des freien Ions hervorgehende tiefste Spaltterm $^4A_{2g}$ einfach ist[11]. Es zeigt sich, daß bei der im Abschnitt (2.1.) verwendeten Näherung die Energie des Grundzustandes auch bei Zulassung kleiner Auslenkungen der Liganden aus ihren Ruhelagen gegenüber dem schwingungslosen Zustand nicht verändert wird.

Da sich die Eigenfunktion[11,12]

$$\begin{aligned}\langle A_{2g}| &= \frac{1}{i\sqrt{3}}\{\langle \tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,2| - \langle \tfrac{3}{2}\,3\,\tfrac{3}{2}\,-2|\} \\ &= \frac{1}{i\sqrt{2}}\{\langle 2^+\,1^+\,-1^+| - \langle 1^+\,-1^+\,-2^+|\}\end{aligned} \tag{22}$$

nach der irreduziblen Darstellung A_{2g} transformiert, ist das Absinken des $^4A_{2g}$-Spaltterms gegeben durch den Ausdruck*

$$\begin{aligned}\Delta E &= \frac{1}{2}\{\langle 2^+1^+-1^+|H'|2^+1^+-1^+\rangle - \langle 1^+-1^+-2^+|H'|2^+1^+-1^+\rangle \\ &\quad -\langle 2^+1^+-1^+|H'|1^+-1^+-2^+\rangle + \langle 1^+-1^+-2^+|H'|1^+-1^+-2^+\rangle\} \\ &= \frac{1}{2}\{2\,(2|h'|2) + 4\,(1|h'|1) - (-2|h'|2) - (2|h'|-2) \\ &= \frac{e^2}{2}\sum_i\left\{-\frac{5}{12}\sin^4\vartheta_i\cdot G_4\cdot\cos 4\varphi_i\right. \\ &\quad \left. + 6\,G_0 - \frac{2}{3}\left(\frac{35}{8}\cos^4\vartheta_i - \frac{15}{4}\cos^2\vartheta_i + \frac{3}{8}\right)G_4\right\}.\end{aligned} \tag{23}$$

* Eine Verwendung der semiempirischen Form der Ligandfeldtheorie ist hier nicht möglich, da die explizite Abhängigkeit von den Koordinaten der Kerne r_i, ϑ_i, φ_i benötigt wird.

[11] H. HARTMANN und H. H. KRUSE, Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 9.

[12] H. HARTMANN und H. FISCHER-WASELS, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 302.

Im folgenden wollen wir annehmen, daß das von uns betrachtete Komplexmolekül Ionenliganden enthält. Dann ergibt sich die potentielle Energie zu

$$\begin{aligned} V_{\text{ion}} = & -\sum_i \frac{(Z-\nu)e^2}{r_i} + \sum_i \frac{B}{r_i^n} + \sum_{\substack{i+j \\ vic}} \frac{e^2}{q_{ij}} + \sum_{\substack{i+k \\ geg}} \frac{e^2}{p_{ik}} \\ & + \frac{1}{2} e^2 \sum_i \left[-\frac{5}{12} \sin^4 \vartheta_i \cdot \cos 4\varphi_i \cdot G_4 + 6 G_0 \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} \left(\frac{35}{8} \cos^4 \vartheta_i - \frac{15}{4} \cos^2 \vartheta_i + \frac{3}{8} \right) G_4 \right]. \end{aligned} \tag{24}$$

Die darin enthaltene Konstante B ermittelt sich mittels (2) zu

$$\begin{aligned} B = & \frac{(Z-\nu)e^2}{n} r_0^{n-1} - \left(\sqrt{2} + \frac{1}{4} \right) \frac{e^2}{n} r_0^{n-1} \\ & + \frac{e^2}{n} r_0^{n+1} \left[3 \left(\frac{\partial G_0}{\partial r} \right)_0 - \frac{1}{3} \left(\frac{\partial G_4}{\partial r} \right)_0 \right], \end{aligned} \tag{25}$$

die Größen G_0 und G_4 werden definiert durch[13]

$$G_n = \int_0^\infty R_{3d}^2(r) \frac{r_<^n}{r_>^{n+1}} r^2 dr. \tag{26}$$

Die Behandlung bei Dipolliganden erfolgt völlig analog.

Entwickelt man (24) nach Einführung kartesischer Koordinaten um die Ruhelagen der Kerne in eine Potenzreihe, so erhält man unter Vernachlässigung von Anharmonizitätsgliedern den folgenden Ausdruck für die Potentialfunktion

$$\begin{aligned} (V - V_0)_{\text{ion}} = & \frac{1}{2} A \left[(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_3)^2 + (\Delta y_2)^2 + (\Delta y_4)^2 \right. \\ & \left. + (\Delta z_5)^2 + (\Delta z_6)^2 \right] \\ + & \frac{1}{2} B \left[(\Delta x_2)^2 + (\Delta x_4)^2 + (\Delta x_5)^2 + (\Delta x_6)^2 \right. \\ & + (\Delta y_1)^2 + (\Delta y_3)^2 + (\Delta y_5)^2 + (\Delta y_6)^2 \\ & \left. + (\Delta z_1)^2 + (\Delta z_2)^2 + (\Delta z_3)^2 + (\Delta z_4)^2 \right] \\ + & \frac{1}{2} C \left[(\Delta x_M)^2 + (\Delta y_M)^2 + (\Delta z_M)^2 \right] \\ + & D \left[\Delta x_1 \Delta x_M + \Delta x_3 \Delta x_M + \Delta y_2 \Delta y_M + \Delta y_4 \Delta y_M \right. \\ & \left. + \Delta z_5 \Delta z_M + \Delta z_6 \Delta z_M \right] \end{aligned} \tag{27}$$

[13] F. E. ILSE und H. HARTMANN, Z. physik. Chem. **197** (1951) 239.

$$
\begin{aligned}
&+ \quad E\,[\Delta x_1\Delta x_2 + \Delta x_1\Delta x_4 + \Delta x_1\Delta x_5 + \Delta x_1\Delta x_6 \\
&\qquad + \Delta x_3\Delta x_2 + \Delta x_3\Delta x_4 + \Delta x_3\Delta x_5 + \Delta x_3\Delta x_6 \\
&\qquad + \Delta y_2\Delta y_1 + \Delta y_2\Delta y_3 + \Delta y_2\Delta y_5 + \Delta y_2\Delta y_6 \\
&\qquad + \Delta y_4\Delta y_1 + \Delta y_4\Delta y_3 + \Delta y_4\Delta y_5 + \Delta y_4\Delta y_6 \\
&\qquad + \Delta z_5\Delta z_1 + \Delta z_5\Delta z_2 + \Delta z_5\Delta z_3 + \Delta z_5\Delta z_4 \\
&\qquad + \Delta z_6\Delta z_1 + \Delta z_6\Delta z_2 + \Delta z_6\Delta z_3 + \Delta z_6\Delta z_4] \\
&+ \quad F\,[\Delta x_1\Delta x_3 + \Delta y_2\Delta y_4 + \Delta z_5\Delta z_6] \qquad (27) \\
&+ \quad G\,[\Delta x_1\Delta y_2 + \Delta x_3\Delta y_4 - \Delta x_3\Delta y_2 - \Delta x_1\Delta y_4 \\
&\qquad + \Delta x_1\Delta z_6 + \Delta x_3\Delta z_5 - \Delta x_3\Delta z_6 + \Delta y_2\Delta z_6 \\
&\qquad + \Delta y_4\Delta z_5 - \Delta y_2\Delta z_5 - \Delta y_4\Delta z_6] \\
&+ \quad H\,[\Delta x_2\Delta x_M + \Delta x_4\Delta x_M + \Delta x_5\Delta x_M + \Delta x_6\Delta x_M \\
&\qquad + \Delta y_1\Delta y_M + \Delta y_3\Delta y_M + \Delta y_5\Delta y_M + \Delta y_6\Delta y_M \\
&\qquad + \Delta z_1\Delta z_M + \Delta z_2\Delta z_M + \Delta z_3\Delta z_M + \Delta z_4\Delta z_M] \\
&+ \quad I\,[\Delta x_2\Delta x_5 + \Delta x_2\Delta x_6 + \Delta y_1\Delta y_5 + \Delta y_1\Delta y_6 \\
&\qquad + \Delta x_4\Delta x_5 + \Delta x_4\Delta x_6 + \Delta y_3\Delta y_5 + \Delta y_3\Delta y_6 \\
&\qquad + \Delta z_1\Delta z_2 + \Delta z_1\Delta z_4 + \Delta z_3\Delta z_2 + \Delta z_3\Delta z_4] \\
&+ \quad K\,[\Delta x_2\Delta x_4 + \Delta y_1\Delta y_3 + \Delta z_1\Delta z_3 \\
&\qquad + \Delta x_5\Delta x_6 + \Delta y_5\Delta y_6 + \Delta z_2\Delta z_4] \\
&+ \quad L\,[\Delta x_2\Delta y_1 + \Delta x_6\Delta z_1 + \Delta x_4\Delta y_3 + \Delta x_5\Delta z_3 \\
&\qquad + \Delta y_6\Delta z_2 + \Delta y_5\Delta z_4 - \Delta x_4\Delta y_1 - \Delta x_5\Delta z_1 \\
&\qquad - \Delta x_2\Delta y_3 - \Delta x_6\Delta z_3 - \Delta y_5\Delta z_2 - \Delta y_6\Delta z_4].
\end{aligned}
$$

Darin wurden die Abkürzungen verwendet

$$
\begin{aligned}
A &= \Big[\frac{(Z-\nu)e^2}{{r_0}^3}\,(n-1) - \Big(\sqrt{2} + \frac{1}{4}\Big)\,\frac{e^2\,(n+1)}{{r_0}^3} \\
&\quad + \frac{e^2\,(n+1)}{r_0}\,\Big\{3\,\Big(\frac{\partial G_0}{\partial r}\Big)_0 - \Big(\frac{\partial G_4}{\partial r}\Big)_0\Big\} + \Big(\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{4}\Big)\,\frac{e^2}{{r_0}^3} \\
&\quad + e^2\,\Big\{3\,\Big(\frac{\partial^2 G_0}{\partial r^2}\Big)_0 - \frac{1}{3}\,\Big(\frac{\partial^2 G_4}{\partial r^2}\Big)_0\Big\}\Big] \\
B &= \Big[\frac{1}{4}\,\Big(3\sqrt{2} + \frac{1}{2}\Big)\,\frac{e^2}{{r_0}^3} + \frac{10}{3}\,\frac{e^2}{{r_0}^2}\,(G_4)_0\Big] \qquad (28) \\
C &= \Big[2\,\frac{(Z-\nu)e^2}{{r_0}^3}\,(n-1) - 2\,\Big(\sqrt{2} + \frac{1}{4}\Big)\,\frac{e^2\,(n-1)}{{r_0}^3} \\
&\quad + 2\,\frac{e^2\,(n-1)}{r_0}\,\Big\{3\,\Big(\frac{\partial G_0}{\partial r}\Big)_0 - \frac{1}{3}\,\Big(\frac{\partial G_4}{\partial r}\Big)_0\Big\}\Big] \\
D &= \Big[-\frac{(Z-\nu)e^2}{{r_0}^3}\,(n-1) + \Big(\sqrt{2} + \frac{1}{4}\Big)\,\frac{e^2\,(n+1)}{{r_0}^3} \\
&\quad - \frac{e^2\,(n+1)}{r_0}\,\Big\{3\,\Big(\frac{\partial G_0}{\partial r}\Big)_0 - \frac{1}{3}\,\Big(\frac{\partial G_4}{\partial r}\Big)_0\Big\}\Big]
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
E &= -\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{e^2}{r_0^3}\\
F &= -\frac{1}{4}\frac{e^2}{r_0^3}\\
G &= \Big[\frac{3}{4\sqrt{2}}\frac{e^2}{r_0^3} + \frac{5}{6}\frac{e^2}{r_0^2}(G_4)_0 - \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{e^2}{r_0}\Big\{\frac{3}{2}\Big(\frac{\partial G_0}{\partial r}\Big)_0 + \frac{1}{24}\Big(\frac{\partial G_4}{\partial r}\Big)_0\Big\}\\
&\qquad + e^2\Big\{\frac{3}{2}\Big(\frac{\partial^2 G_0}{\partial r^2}\Big)_0 + \frac{1}{24}\Big(\frac{\partial^2 G_4}{\partial r^2}\Big)_0\Big\}\Big]\\
H &= \Big[-\Big(\sqrt{2}+\frac{1}{4}\Big)\frac{e^2}{r_0^3} + \frac{e^2}{r_0}\Big\{3\Big(\frac{\partial G_0}{\partial r}\Big)_0 - \frac{1}{3}\Big(\frac{\partial G_4}{\partial r}\Big)_0\Big\}\Big] \qquad (28)\\
I &= \frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{e^2}{r_0^3}\\
K &= \frac{1}{8}\frac{e^2}{r_0^3} = -\frac{1}{2}F\\
L &= \frac{3}{4\sqrt{2}}\frac{e^2}{r_0^3} = -3E.
\end{aligned}
$$

3.2. Anwendung des Verfahrens von WILSON

Bedeuten U_{ij} die Elemente der in (20) enthaltenen Transformationsmatrix $\boldsymbol{U}$, so erhält man die Elemente der F-Matrix mittels der Beziehungen[9]

$$
\begin{aligned}
F_{kk} &= \frac{1}{U_{kt''}}\sum_{t'} U_{kt'}F_{t''t'}\\
F_{k'k} &= \frac{1}{U_{k't''}}\sum_{t'} U_{kt'}F_{t''t'}\ .
\end{aligned} \qquad (29)
$$

Damit ergeben sich aus (27) die Matrixelemente

$$
\begin{aligned}
F^{(A_{1g})} &= A - F + 4G\\
F^{(E_g)} &= A - F - 2G\\
F^{(F_{2g})} &= B - K + 2L\\
F^{(F_{2u})} &= B + K - 2J\\
F^{(F_{1g})} &= B - K - 2L.
\end{aligned} \qquad (30)
$$

Die Teilmatrix der Rasse F_{1u} ist symmetrisch und von der Form

$F^{(F_{1u})}$	S_3	S_4	T
S_3	F_{11}	F_{12}	F_{13}
S_4		F_{22}	F_{23}
T			F_{33}

(31)

mit

$$\begin{aligned} F_{11}^{(F_{1u})} &= B + K + 2J & F_{12}^{(F_{1u})} &= 2\sqrt{2}\,E \\ F_{22}^{(F_{1u})} &= A + F & F_{13}^{(F_{1u})} &= 2H \\ F_{33}^{(F_{1u})} &= C & F_{23}^{(F_{1u})} &= \sqrt{2}\,D. \end{aligned} \tag{32}$$

Bevor eine Berechnung der Normalfrequenzen vorgenommen werden kann, muß dafür Sorge getragen werden, daß die Sätze der Drehimpuls- und Schwerpunktserhaltung erfüllt sind. Aus dem Drehimpulssatz

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha (a_\alpha \Delta y_\alpha - b_\alpha \Delta x_\alpha) &= m_0 r_0 \cdot 2\, R_{1a} = 0 \\ \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha (c_\alpha \Delta x_\alpha - a_\alpha \Delta z_\alpha) &= m_0 r_0 \cdot 2\, R_{1b} = 0 \\ \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha (b_\alpha \Delta z_\alpha - c_\alpha \Delta y_\alpha) &= m_0 r_0 \cdot 2\, R_{1c} = 0 \end{aligned} \tag{33}$$

folgt, daß die drei Koordinaten der Rasse F_{1g} verschwinden müssen. Der Erhaltungssatz des Schwerpunktes fordert

$$\sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \Delta x_\alpha = 0 \qquad \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \Delta y_\alpha = 0 \qquad \sum_{\alpha=1}^{N} m_\alpha \Delta z_\alpha = 0 \tag{34}$$

oder ausführlich und unter Benutzung von (20)

$$\begin{aligned} m_0 (2\, S_{3c}^{(F_{1u})} + \sqrt{2}\, S_{4c}^{(F_{1u})}) + m_M\, T_{1a}^{(F_{1u})} &= 0 \\ m_0 (2\, S_{3b}^{(F_{1u})} + \sqrt{2}\, S_{4b}^{(F_{1u})}) + m_M\, T_{1b}^{(F_{1u})} &= 0 \\ m_0 (2\, S_{3a}^{(F_{1u})} + \sqrt{2}\, S_{4a}^{(F_{1u})}) + m_M\, T_{1c}^{(F_{1u})} &= 0. \end{aligned} \tag{35}$$

Darin ist m_M die Masse des Zentralions und m_0 die Masse eines Liganden. Die Beziehungen (35) können nun benutzt werden, um die Koordinate $T^{(F_{1u})}$ aus der Teilmatrix (31) zu eliminieren. Sie nimmt damit folgende Gestalt an

$F^{(F_{1u})}$	S_3	S_4
S_3	F_{11}'	F_{12}'
S_4		F_{22}'

(36)

mit

$$\begin{aligned} F_{11}' &= F_{11} - 4\,\frac{m_0}{m_M} F_{13} + 4\left(\frac{m_0}{m_M}\right)^2 F_{33} \\ F_{22}' &= F_{22} - 2\sqrt{2}\,\frac{m_0}{m_M} F_{23} + 2\left(\frac{m_0}{m_M}\right)^2 F_{33} \\ F_{12}' &= F_{12} - 2\,\frac{m_0}{m_M} F_{23} - \sqrt{2}\,\frac{m_0}{m_M} F_{13} + 2\sqrt{2}\left(\frac{m_0}{m_M}\right)^2 F_{33}. \end{aligned} \tag{37}$$

Da die Elemente der G-Matrix durch (15) bereits bekannt sind, kann die Säkulargleichung sofort angegeben werden. Die Normalfrequenzen der einzelnen Rassen werden für die Verbindung $[XY_6]$ bestimmt durch die Gleichungen

$$
\begin{aligned}
A_{1g}: \quad & 4\pi^2\nu_1^2 = (A - F + 4G)\,\mu_y \\
E_g: \quad & 4\pi^2\nu_2^2 = (A - F - 2G)\,\mu_y \\
F_{2g}: \quad & 4\pi^2\nu_3^2 = (B - K - 2L)\,\mu_y \\
F_{2u}: \quad & 4\pi^2\nu_4^2 = (B + K - 2J)\,\mu_y \\
F_{1u}: \quad & 4\pi^2\nu_{5,6}^2 = \frac{1}{2}(F_{11}' - F_{22}')\,\mu_y \qquad (38) \\
& \pm \sqrt{\frac{1}{4}(F_{11}' + F_{22}')^2\mu_y^2 - (F_{11}' \cdot F_{22}' - F_{12}'^2)\,\mu_y^2}
\end{aligned}
$$

mit

$$
\begin{aligned}
F_{11}' &= B + K + 2J - 8\frac{m_y}{m_x}H + 4\left(\frac{m_y}{m_x}\right)^2 C \\
F_{22}' &= A + F - 4\frac{m_y}{m_x}D + 2\left(\frac{m_y}{m_x}\right)^2 C \\
F_{12}' &= 2\sqrt{2}\,E - 2\sqrt{2}\,\frac{m_y}{m_x}(D + H) + 2\sqrt{2}\left(\frac{m_y}{m_x}\right)^2 C.
\end{aligned}
$$

3.3. Numerische Rechnung für das Ion $[Cr(CN)_6]^{3-}$

Zur Berechnung der Normalfrequenzen des Ions $[Cr(CN)_6]^{3-}$ wurde die plausible Annahme gemacht, daß der Abstand zwischen dem Zentralion und dem Ladungsschwerpunkt des CN^--Ions $r_0 = 5{,}4$ AE, d.h. ungefähr 2,85 Å beträgt. Für das Ion $[Cr(CN)_6]^{3-}$ liegen bis jetzt keine Strukturwerte vor. Aus den Untersuchungen von HOARD und NORDSIECK[14] über das Ion $[Mo(CN)_8]^{4-}$ kann man jedoch für den Abstand zwischen dem Zentralion und dem Mittelpunkt der Verbindungslinie C—N auf einen Wert von 2,72 Å schließen. Da sich die Radien der Ionen Mo^{4+} und Cr^{3+} nur um 0,04 Å unterscheiden, und da der Ladungsschwerpunkt des CN^--Ions sicherlich dem elektronegativeren Stickstoffatom näher als dem Kohlenstoffatom sein wird, dürfte die obige Annahme als rohe Abschätzung gerechtfertigt erscheinen.

Die in (28) auftretenden Integrale G_4, $\frac{\partial G_0}{\partial r}$, $\frac{\partial G_4}{\partial r}$, $\frac{\partial^2 G_0}{\partial r^2}$ und $\frac{\partial^2 G_4}{\partial r^2}$ sind als Polynome in $f \cdot r$ darstellbar. Dabei bedeutet $f = \frac{Z-\sigma}{n}$ das Verhältnis der effektiven Kernladungszahl zur effektiven Hauptquantenzahl. Nach den SLATERschen Regeln[15] ergibt sich $f = 5{,}33$; für r wurde der obige Wert von 5,4 AE verwendet.

[14] J. L. HOARD and H. H. NORDSIECK, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2853.
[15] J. C. SLATER, Physic. Rev. **36** (1930) 57.

Tabelle 1

Normalfrequenzen des Komplexions $[Cr\,(CN)_6]^{3-}$ *in* $[cm^{-1}]$ *für* $r = 5{,}4$ *AE*

n	A_{1g}	E_g	F_{2g}	$F_{1u}{}^1$	$F_{1u}{}^2$	F_{2u}
12	451	154	120	729	239	69
experimentell	374	336	106	457	124	95

Die experimentellen Werte wurden angegeben nach den Zuordnungen von Cagliotti.

Setzt man für den Bornschen Abstoßungsexponenten den Wert $n = 12$, so ergeben sich damit die in Tab. 1 angeführten Normalfrequenzen.

4. Diskussion

4.1. Vergleich der berechneten mit den aus der Analyse von UR- und Raman-Spektren ermittelten Normalfrequenzen

Auf Grund einer eingehenden Frequenzanalyse des UR-Spektrums des Ions $[Cr\,(CN)_6]^{3-}$ wurde von Cagliotti[16] eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden zu den Normalfrequenzen des Komplexions vorgenommen. Diese Zuordnung wurde dabei analog zu der des Chromhexacarbonyls durchgeführt, zugleich wurden unter Benutzung einer Potentialfunktion vom Urey-Bradley-Typ[17] die Kraftkonstanten ermittelt. Die den von uns berechneten Normalfrequenzen an Hand dieser Zuordnung entsprechenden experimentellen Werte der Normalfrequenzen sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben.

Die Übereinstimmung der miteinander verglichenen Zahlenwerte für die Normalfrequenzen des Ions $[Cr\,(CN)_6]^{3-}$ entspricht der verwendeten Näherung, wobei die Abweichung für die Frequenz der Rasse E_g besonders groß ist.

Die Normalfrequenzen sind naturgemäß abhängig von dem Abstand r zwischen Zentralion und Ligand und von dem Abstoßungsexponenten n. Diese Abhängigkeit ist für einen beschränkten Wertebereich beider Parameter in den Abb. 1 und 2 dargestellt.

Die Ermittlung der Gerüstfrequenzen der Metall-Ligand-Bindung kann bei Fortlassung der Kristallfeldstabilisierungsenergie auch unter alleiniger Zugrundelegung der klassisch-elektrostatischen Wechsel-

[16] V. Cagliotti, G. Sartori und C. Furliani, Rend. Accad. naz. Lincei [8] **25** (1958) 260.

[17] H. C. Urey and C. A. Bradley, Physic. Rev. **38** (1931) 1969.

wirkung erfolgen. Die so erhaltenen Normalfrequenzen zeigen wesentlich größere Abweichungen von den experimentellen Werten als die unter Einschluß der CFSE berechneten. Ihre Abhängigkeit von den Parametern r und n ist sehr ähnlich wie bei den von uns angegebenen Werten.

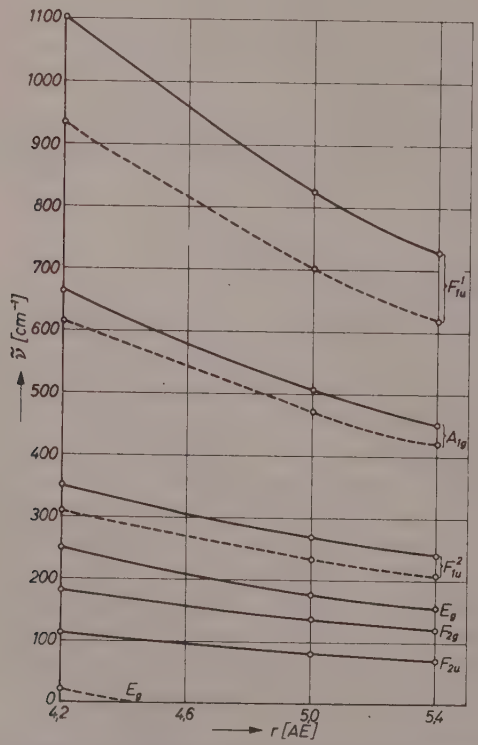


Abb. 1. Abhängigkeit der Normalfrequenzen vom Bindungsabstand r zwischen Zentralion und Ligand. Ausgezogene Kurven gelten für den BORNschen Abstoßungsexponenten $n = 12$, gestrichelte für $n = 9$

Die Abweichungen der unter Verwendung einer elektrostatischen Modellvorstellung berechneten Normalfrequenzen von den von CAGLIOTTI angegebenen Werten sind nicht überraschend; denn von den Cyaniden wird im allgemeinen angenommen, daß sie dem nicht rein elektrovalent aufgebauten „Durchdringungskomplextyp" angehören. Trotzdem sollten unsere Vorstellungen unter allen Cyaniden der Symmetrie O_h am ehesten beim $[Cr\,(CN)_6]^{3-}$-Ion zutreffen.

Die fünf d-Zustände des Zentralions Cr^{3+}, das die Konfiguration $[A]3d^3$ aufweist, werden nämlich durch das Ligandenfeld in drei tiefer liegende Zustände der Symmetrie T_{2g} und in zwei höher liegende Zustände der Symmetrie E_g aufgespalten. Die magnetischen Eigenschaften des Ions $[Cr\,(CN)_6]^{3-}$ zeigen, daß bei diesem die drei t_{2g}-Zustände von je einem Elektron besetzt sind. Diese drei Zustände werden jedoch bevorzugt für π-Bindungen mit p-Zuständen des Liganden in Anspruch genommen. Demnach ist bei dem betrachteten Ion nicht mit π-Bindungsbeiträgen zu rechnen.

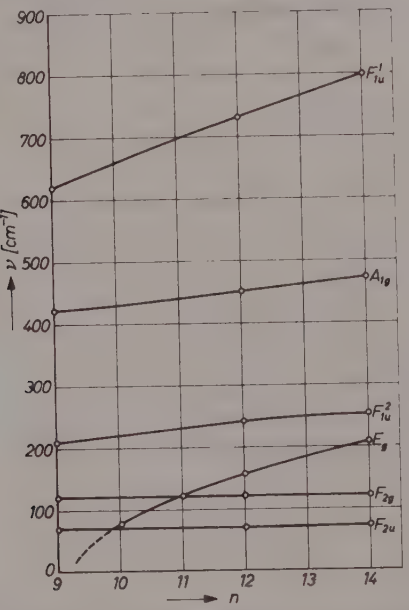


Abb. 2. Abhängigkeit der Normalfrequenzen vom Bornschen Abstoßungsexponenten n. Die gezeichneten Kurven gelten für den Bindungsabstand Zentralion—Ligand $r = 5{,}4$ AE

Die Normalfrequenzen der Metall-Ligand-Bindung anderer, mehr elektrovalent aufgebauter Komplexverbindungen des Cr^{3+}, bei denen eine bessere Übereinstimmung erwartet werden könnte, sind leider bis jetzt nicht bekannt.

4.2. Vergleich mit anderen theoretischen Ansätzen

Die bisher vorgenommenen theoretischen Untersuchungen der Schwingungen von Molekülen mit der Struktur eines schwerpunktbesetzten Oktaeders beruhen alle auf folgender Methode: Man ermittelt

aus den experimentell gefundenen UR- bzw. RAMAN-Spektren die Normalfrequenzen und berechnet aus diesen unter Verwendung einer Potentialfunktion von allgemeinem Typ die in ihr vorkommenden Kraftkonstanten des Moleküls. Außer einer gewissen Willkür in der Form der gewählten Potentialfunktion weist diese Methode die Schwierigkeit auf, daß im allgemeinen die Zahl der Kraftkonstanten größer als die Zahl der beobachteten Normalfrequenzen ist. Man vermindert daher die Anzahl der zu ermittelnden Kraftkonstanten, indem man bestimmte Annahmen über die Art der im Molekül wirksamen Kräfte macht.

Über die Schwingungen des Molekülgerüstes von Komplexverbindungen wurden bisher nur wenige theoretische Arbeiten veröffentlicht, die alle vom erwähnten Typ sind. Eine Berechnung der Normalfrequenzen von Komplexmolekeln, ausgehend von bestimmten Vorstellungen über die in ihnen vorliegenden Bindungsverhältnisse, ist nicht versucht worden.

Wir glauben, hiermit gezeigt zu haben, daß ein solches Vorgehen durchaus möglich erscheint. Allerdings werden die vorliegenden theoretischen Vorstellungen erst dann genauer nachgeprüft oder entsprechend abgeändert werden können, wenn durch Aufnahmen von Schwingungsspektren im langwelligen Ultrarot unsere Kenntnisse über die Gerüstfrequenzen der Schwingungen von Komplexverbindungen genügend erweitert worden sind.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 233 237 (1961)

Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde

Von

Alfons Krause

Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań (Polen)

(Eingegangen am 14. April 1961)

Da die *n*-fehlgeordneten Oxyde meist makromolekulare Verbindungen sind[1] und über quasifreie Elektronen verfügen, so ist die Anwesenheit von *R—Me*-Donatorradikalen an der Oxydoberfläche erforderlich (*Me*=Metallatom). Bei den *p*-fehlgeordneten Oxyden hingegen haben die Defektelektronen bzw. Elektronenlücken ihren Sitz an den *R—Me—O*-Akzeptorradikalen. Außer diesen *n*- oder *p*-Überschußradikalen besteht bei beiden Halbleiteroxydtypen eine bestimmte Radikalpaarkonzentration von *R—Me*— und —*O—Me—R*. Ein Halbleiteroxyd ist um so aktiver, je mehr Überschußradikale es besitzt, womit auch seine Leitfähigkeit zusammenhängt. Diese vom Verf. stammende Radikalhypothese aktiver Oxyde, die somit dualistisch ist und auf das Jahr 1936 zurückgeht[2], stimmt mit der modernen Elektronentheorie von Halbleiteroxyden prinzipiell überein. Letztere sind, wie Wolkenstein[3] in einer seiner letzten Abhandlungen hervorhebt, als polyradikale Kristalle (mit freien Valenzen) zu definieren.

Die erwähnte Radikalhypothese bietet aber noch weitere Vorteile, da mit den elektronischen Eigenschaften der Radikale zusätzliche Funktionen verbunden sind. Es ist vor allem zu berücksichtigen, daß die *R—Me*-Donatorradikale zugleich potentielle Kationen und Lewis-

---

[1] Vgl. A. Krause, Z. Naturforsch. **15b** (1960) 683.

[2] A. Krause, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 2709; Przemysł chem. **28** (1949) 267; in J. Alexander's Colloid Chemistry VII, 175, New York, 1950; Nature [London] **183** (1959) 1615; Ind. Engng. Chem. **51** (1959) 1958; Naturwissenschaften **49** (1960) 203.

[3] Th. Wolkenstein, Advances in catalysis XII, 189, New York, 1960.

basen sind, während die *R—Me—O*-Akzeptorradikale als potentielle Anionen und Lewissäuren betrachtet werden können, so daß die *n*-Halbleiteroxyde mehr basische und die *p*-Halbleiteroxyde mehr saure Eigenschaften haben. Die Halbleiteroxyde sind also amphotere Verbindungen, die sich durch die verschiedene Lage ihrer isoelektrischen Punkte unterscheiden dürften.

Auf dieser Grundlage läßt sich nun der Standort der mit dem Oxydkatalysator kontaktierten Substratmolekeln — je nach ihrer kationischen oder anionischen Natur — an einem der beiden Oxydradikale im voraus angeben, womit im Grunde jede Umsetzung (katalytische und nichtkatalytische), die an der Oxydoberfläche ausgelöst wird, als Donator- oder Akzeptorreaktion erklärt werden kann. Diese Reaktionen beginnen sämtlich mit einem Elektronentransfer, der im Falle einer katalytischen Reaktion in eine im Rahmen einer Reaktionskette stattfindende Elektronenwanderung mit Resonanz übergeht[4].

Die Radikale, die naturgemäß sehr reaktionsfähig sind und als aktive Zentren gedeutet werden können, greifen die Substratmolekeln sozusagen an, wodurch letztere chemisorbiert und aktiviert (radikalisiert) werden, was man vorteilhafterweise durch normale Gleichungen zum Ausdruck bringen kann. So wird z.B. Acetylen, das latent saure Eigenschaften hat, am *R—Me*-Radikal chemisorbiert und radikalisiert, wonach statt der dreifachen Bindung nur eine Doppelbindung zwischen den *C*-Atomen übrigbleibt, womit weiter eine Polymerisation des Acetylens in Aussicht gestellt wird:

$$R\text{—}Me\text{—} + C_2H_2 \rightarrow R\text{—}Me\text{—}\underset{H}{\overset{|}{C}}\text{=}\underset{H}{\overset{|}{C}}\text{—} \text{ usw.}$$

Da mit zunehmender Kettenlänge des polymerisierten Kohlenwasserstoffes dessen latent saure Eigenschaften mehr und mehr verschwinden, so wird derselbe von dem basischen Donatorradikal schließlich abgestreift (desorbiert) und zugleich evtl. umgelagert.

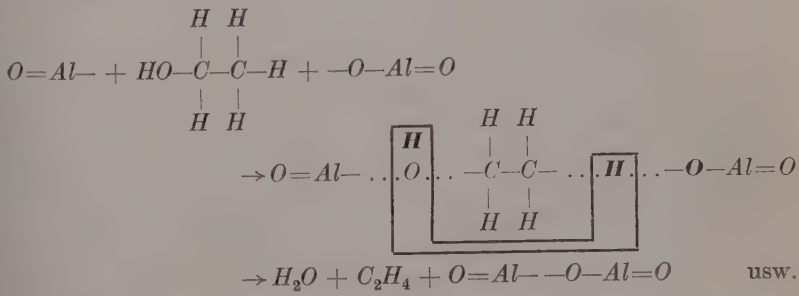
Falls das erwähnte Reaktionsmedium sauerstoffhaltig ist, so kann das radikalisierte Acetylen direkt an der Oxydoberfläche (an den Donatorradikalen) anschließend verbrennen. Wenn man dagegen in diesem Zusammenhang die Oxydation des Methans betrachtet, so

[4] A. KRAUSE, Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, prace Komisji mat.-przyrodniczej, Ser. A. V. **3** (1948) 169; Z. anorg. allg. Chem. **299** (1959) 151.

läßt sich für dessen Chemisorption kein rechter Standort an einem der beiden Oxydradikale angeben. Es ist daher verständlich, daß solchenfalls nach vorheriger Sauerstoffaktivierung (Primärschritt) eine Kettenreaktion der CH_4-Verbrennung ausgelöst wird, was tatsächlich von Schwab und Drikos am CuO-Katalysator festgestellt wurde[5]. Dabei ist eine Reduktion des letzteren nicht erforderlich[5,6].

Für die Aktivierung des Sauerstoffes (eines Anions) sind die kationischen $R{-}Me$-Donatorradikale maßgebend, während die $R{-}Me{-}O$-Akzeptorradikale den Wasserstoff von der zugleich chemisorbierten organischen Substratmolekel aufnehmen können und daher dehydrierend wirken.

Nun kann es vorkommen, daß die eine oder die andere Radikalart auf die Abwickelung einer bestimmten katalytischen Umsetzung störend wirkt, so daß sie blockiert werden muß. Das ist z.B. bei der C_2H_5OH-Dehydrierung zum Aldehyd am ZnO-Katalysator der Fall[7], wobei die $R{-}Zn$-Donatorradikale auszuschalten sind, da sie gemeinsam mit den $R{-}Zn{-}O$-Akzeptorradikalen eine Dehydratisierung des Alkohols hervorrufen müssen. Für eine solche ist allerdings der γ-Al_2O_3-Katalysator (statt ZnO) weit mehr geeignet[8], da wegen seiner nur schwachen n-Halbleitereigenschaften die Reaktion in der Hauptsache an seinen Radikalpaaren ausgetragen wird. Folgende Gleichung gibt darüber Auskunft, wobei auch die Chemisorption der C_2H_5OH-Molekel resp. die ihrer OH-Gruppe sowie eines ihrer H-Atome am Katalysator berücksichtigt wird:



[5] G. M. Schwab und G. Drikos, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50** (1944) 97.

[6] A. Krause, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim. **8** (1960) 437.

[7] A. Krause, Z. physik. Chem. **212** (1959) 276.

[8] A. Krause, Bull. Soc. Amis Sci. Poznań, Sér. B **12** (1953) 67.

Wenn die H_2O-Molekeln an den Radikalen haften blieben (unter Bildung von $2\,O{=}Al{-}OH$), so würde der Katalysator infolge Wasserdampfvergiftung inaktiviert werden. Eine solche Gefahr besteht jedoch nicht, da bei der bestehenden Arbeitstemperatur (bis 400°) die Entwässerung ohne weiteres erfolgt. Auch eine evtl. Inaktivierung (Verschwinden der Radikale) wegen der thermischen Behandlung des Katalysators ist hier kaum zu befürchten, da dies erst bei extrem hohen Temperaturen ($>1000°$) infolge Sinterung und Gitterausheilung, nach Übergang in die inaktive α-Al_2O_3-Modifikation, eintreten würde.

Falls die sterischen Eigenschaften des Katalysators eine Einlagerung von 2 Molekeln C_2H_5OH zwischen die Radikalpaare zulassen, so kann man nach einer ganz ähnlichen Gleichung zum Diäthyläther und über diesen weiter zum Äthylen gelangen. Schließlich sind in dem obigen Formelbild auch sichere Anzeichen dafür vorhanden, daß ein O-Austausch des C_2H_5OH mit dem der Oxydoberfläche möglich ist,

$$\overset{H}{O|H}$$

wenn man die H_2O-Molekel einmal als $O|H$ (wie in der Umrahmung), das andere Mal als $\boldsymbol{H|HO}$ (die fett gedruckten) aus dem Verband herausschält. Ein solcher Mechanismus, der sämtliche der genannten Umsetzungen zugleich umfaßt und veranschaulicht, ist eine gute Stütze für die hier laufend diskutierte und unter Beweis gestellte Radikalhypothese aktiver Oxyde.

Da das γ-Al_2O_3 außer seinen Radikalpaaren doch noch im Besitz von $O{=}Al$-Überschußradikalen ist, so kann es an diesen zu einer noch anderen Reaktion mit dem Substrat (Dehydroxylierung) kommen. Solche meist unerwünschten Nebenreaktionen sind an Oxydkatalysatoren, besonders an den Halbleiteroxyden häufig anzutreffen, da die Oberfläche der letzteren eben inhomogen ist[9], was auch zu einer inhomogenen Reaktion Anlaß gibt.

Nach diesen Gesichtspunkten wurden in Übereinstimmung mit den bestehenden Versuchsergebnissen zahlreiche Mechanismen katalytischer Reaktionen unter Einbeziehung des Oxydkatalysators in der letzten Zeit entwickelt[2,10]. Diese Möglichkeit besteht aber nur dann,

---

[9] Vgl. S. S. ROGINSKI, Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen, Berlin 1958.

[10] A. KRAUSE, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. chim. 8 (1960) 83—439; Österr. Chem.-Ztg. **61** (1960) 350; **62** (1961) 49; Z. anorg. allg. Chem. **307** (1961) 229.

wenn man von dessen Radikalstruktur Gebrauch macht, die das aktive Oxyd schlechthin von dem nichtaktiven symbolisch unterscheidet. Da die mit dem festen Katalysatorgebäude verankerten Radikale also gewissermaßen ortsfest sind und daher auch eine relativ große Lebensdauer besitzen[11], so möchte der Verf. doch nicht so ganz wie WOLKENSTEIN[3], die heterogene und homogene Katalyse gleichschalten.

Mit der Radikaltheorie der Halbleiteroxyde eröffnen sich neue Perspektiven, deren Auswirkungen auf die heterogene Katalyse noch abzuwarten sind.

[11] A. KRAUSE, Przemysł chem. 28 (1949) 560.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 238–239 (1961)

Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde

Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von A. Krause

Von

Georg-Maria Schwab

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Eingegangen am 26. April 1961)

Die Theorie der Halbleiter und speziell der oxydischen Halbleiter, physikalisch gewöhnlich in dem wellenmechanischen Bild des Bändermodells behandelt, kann natürlich in einer mehr chemischen Betrachtungsweise auch korpuskular ausgedrückt werden. Die korpuskulare Fehlordnungstheorie von Wagner und Schottky[1] ist ein solcher Ansatz, in dem quasifreie Elektronen und Defektelektronen als chemische, dem Massenwirkungsgesetz unterworfene Stoffarten angesehen werden. Man kann für chemische, insbesondere katalytische Betrachtungen noch einen Schritt weiter gehen und die Donator- bzw. Akzeptorterme oder die aus ihnen bei hoher Temperatur abdissoziierenden Ladungsträger mit Gitterbausteinen abweichender Wertigkeit (Ladung) identifizieren, z. B. mit Ni^{3+} in p-leitendem NiO und mit Zn^0 in n-leitendem ZnO[2]. Auf diese Weise lassen sich Zwischenreaktionen katalytischer Umsetzungen an Halbleiter-Katalysatoren befriedigend chemisch interpretieren. Insbesondere kam so das Konzept der Donator- und Akzeptor-Reaktionen zustande.

Der Weg, der in der vorstehenden Abhandlung eingeschlagen wird, unterscheidet sich hiervon nur dadurch, daß die Partikeln abweichender Ladung als mit dem umgebenden Gitter zusammenhängend betrachtet werden. Dann ist nämlich ein Donator-Term bzw. ein quasifreies Elektron nicht mehr durch ein ungeladenes Metallatom zu veranschaulichen, sondern durch ein solches mit daranhängendem Gitter, eben $R—Me$. Umgekehrt wird man einen Akzeptorterm bzw. ein Defektelektron nicht mehr durch ein höher geladenes Kation oder, was auf dasselbe hinauskommt, ein Sauerstoffatom ohne seine negative

[1] C. Wagner und W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B **11** (1930) 163.

[2] G.-M. Schwab und J. Block, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 42.

Ladung ausdrücken, sondern durch dieses letztere zusammen mit dem umgebenden Gitter, also als *R—Me—O*. Wenn man das Gitter einmal als kovalent ansehen will, öffnet man also bei Entstehung der Fehlordnung eine Bindung immer so, daß die Bindungselektronen bei dem Metall bleiben (also umgekehrt als bei dem Übergang zur Ionenbindung!). Während weiter bei Formulierungen mit freien Ladungen oder mit abweichend geladenen Gitterbausteinen die Ladungskompensation durch Abweichung von der Stöchiometrie in Form von fehlenden oder überschüssigen Gegenionen erfolgt, ist sie bei dieser Radikalschreibweise ohne weiteres gegeben, indem überschüssige Radikale *R—Me* einen Sauerstoffmangel, überschüssige *R—Me—O* dagegen Sauerstoffüberschuß bedingen. Auch die Dotierungseffekte lassen sich übersetzen: Niederwertige Metallatome binden weniger Sauerstoffvalenzen als das Wirtsmetall-atom und lassen daher im *p*-Leiter *R—Me—O*-Radikale, d. i. Defektelektronen entstehen oder lassen diese Sauerstoffvalenzen einige *R—Me*—Radikale, d. i. freie Elektronen, im *n*-Leiter blockieren. Höherwertige Dotierungsatome binden umgekehrt mehr Sauerstoffvalenzen und erzeugen so im *n*-Leiter *R—Me* oder vernichten im *p*-Leiter *R—Me—O*.

Die Sprechweise von Krause ist also, von Diskussionen über die Bindungsart einmal abgesehen, den üblichen Darstellungen der Halbleitertheorie völlig äquivalent, auch in ihren Folgerungen; es ist jedoch möglich, daß sie in vielen Fällen zu einer plausibleren Beschreibung katalytischer Reaktionen führt. So schlägt sie in der vorstehenden Mitteilung eine unmittelbare Brücke zu der Auffassung der Alkohol-Dehydratisierung, wie sie von Eucken und Wicke[3] ausgearbeitet wurde.

Übrigens ist mit all diesem nicht gesagt, daß die „Radikale" hier echte Radikale mit ungepaarten Elektronen bedeuten müssen. Es ist durchaus möglich, daß während der katalytischen Reaktion Elektronen nur paarweise verschoben werden, wie dies von Noller und Ostermeier[4] postuliert wird. Die „Radikale", soweit sie katalytisch relevant sind, wären dann, wie etwa Zn^0 oder O^0, zwar valenz-ungesättigt, aber nicht spinungesättigt, wie etwa Zn^1 oder O^1 es wären. Die Halbleitertheorie als solche zieht diese Möglichkeit nicht in Betracht, und es sind auch paramagnetische Resonanzsignale von Halbleitern bekannt. Jedenfalls ist dies einer der Punkte, wo in kein Modell mehr hineingelegt werden sollte, als experimentell gesichert ist.

[3] A. Eucken und E. Wicke, Z. Naturforsch. 2a (1947) 163.

[4] H. Noller und K. Ostermeier, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 191.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 240–249 (1961)

Molecular Rotation in Ethylene Bromide

By

A. R. Tourky, H. A. Rizk and I. M. Elanwar

National Research Centre, Cairo, U.A.R.

With 3 figures

(Received April 28, 1961)

The change with temperature of the dielectric constant of ethylene bromide over the range $-35°$ to $+50°$C. in the frequency band 10^5 to 10^7 cycles/sec. shows: (a) an abrupt dielectric constant change of 2.2 units at the freezing or melting point, 10°C., corresponding to an equilibrium between the rotator and non-rotator phases; and, (b) a slight dielectric constant change of 0.1 units in the temperature range $-28°$ to $-30°$C. on cooling and $-26°$ to $24°$ on heating, which is related to a change in the rotational freedom of the trans molecules.

Over the temperature range 20° to 50°C. the apparent solution moment of ethylene bromide in dioxane calculated in the usual way increases from 1.08 to 1.27 D., and that calculated by Greene-Williams equation increases from 1.16 to 1.32 D. The second method values are, more or less, in agreement with the permanent dipole moment values of the pure liquid calculated from the semi-empirical equation of Kirkwood.

Introduction

The Raman spectra data of ethylene bromide were interpretted by Mizushima et al.[1] to mean that the molecules of ethylene bromide are almost all in the trans configuration in the solid, although both the cis and trans states are found in the liquid. The dielectric constant measurements carried out by White and Morgan[2] on ethylene bromide, over a temperature range from $-195.8°$ to $+25.9°$C. and in the frequeney band 10^3 to 10^5 cycles/sec., showed that the solidification is accompanied by a sudden restriction in the rotational motion of the dipoles, and that the trans molecules below the freezing point undergo rotation

[1] S. Mizushima, Y. Morino and S. Noziri, Nature [London] **137** (1936) 945.
[2] A. H. White and S. O. Morgan, J. chem. Physics **5** (1937) 655.

about only one axis. A significant rise in this rotation was marked within the temperature range $-26.6°$ to $-29.0°$C. on cooling and $-24.0°$ to $22.0°$ on heating; the change of the dielectric constant was of about 0.04 units in both cases.

The dipole moment of ethylene bromide in dilute benzene solution as measured by WILLIAMS[3] was 1.04 D. at 25°C., and the moment in the vapor state at 66°C. was found by ZAHN[4] to be equal to 1.02 D., whereas ORIANI and SMYTH[5] obtained the value of 0.94 D. at the same temperature. Literature[6] static dielectric constant value of ethylene bromide is 4.78 at 25°. The dielectric constant observed by WHITE and MORGAN[2] at 18°C. is 1.6 per cent lower than that recorded in I.C.T., and near $-30°$C. their values are about 10 per cent below those obtained at low frequency by FLEMING and DEWAR[7].

The object of the present work is to investigate the molecular rotation in ethylene bromide by carrying out dielectric constant measurements in the frequency band 10^5 to 10^7 cycles/sec. in the pure state and in the presence of dioxane using dilute solutions; the working range of temperature was from $-35°$ to $+50°$C., and the apparent solution moment was measured at 20° to 50°C.

Experimental

A 'B.D.H.' product of ethylene bromide was dried over anhydrous calcium sulphate for several weeks and finally fractionally distilled; b.p. 131.6°C. A dioxane sample of grade 'AnalaR' was purified according to recommended procedure[8]. The condenser used for dieletric measurements was glass-platinum cell and the apparatus employed was that previously described[9]. The constancy of temperature was $\pm$ 0.05°C. by the use of an ultra-thermostat.

---

[3] J. W. WILLIAMS, Z. physik. Chem., Abt.A **138** (1928) 75.

[4] C. T. ZAHN, Physic. Rev. **40** (1932) 291.

[5] R. A. ORIANI and C. P. SMYTH, J. chem. Physics **17** (1949) 1174.

[6] B. B. TURNER, Z. physik. Chem. **35** (1900) 385; G. S. HOOPER and C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2265; D. EARP and S. GLASSTONE, J. Chem. Soc. [London] **1935**, 1709.

[7] J. FLEMING and J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. [London] **61** (1897) 316.

[8] W. WEISSBERGER and E. PROSKAUER, Organic Solvents and Methods of Purification. Clarendon Press, Oxford, 1935, p. 139.

[9] A. R. TOURKY, H. A. RIZK and Y. M. GIRGIS, J. physic. Chem. **64** (1960) 565.

Results and Discussion

It will be seen from Fig. 1a that there is at the freezing point of ethylene bromide, 10 °C., a significant discontinuity of the dielectric constant with a sharp break of 2.2 units which is nearly the same for all frequencies. At higher and lower temperatures than 10 °C. the dielectric constant decreases with increasing frequency.

The principal difference in the dielectric behavior of liquid and solid ethylene bromide arises from the restriction of polar groups caused in

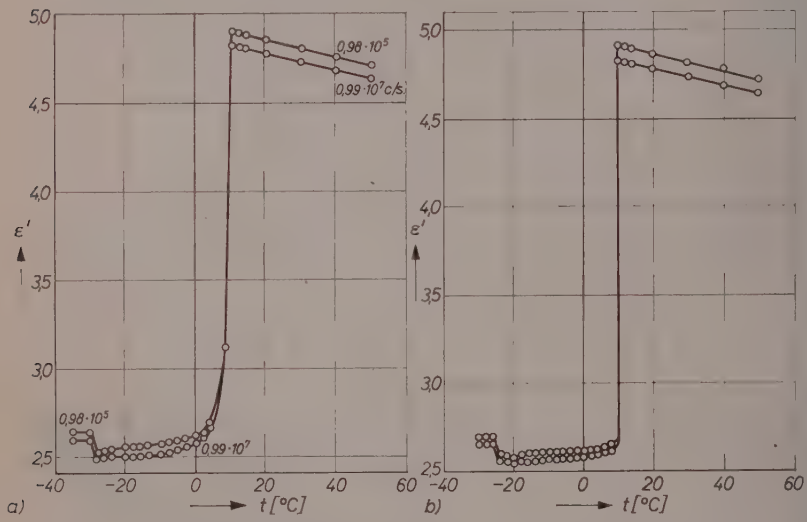


Fig. 1a (on cooling) Fig. 1b (on heating)

Fig. 1. Variation with temperature of the dielectric constant of ethylene bromide

the solid state by lattice forces as revealed by the low value of the dielectric constant of the solid, which is 2.7, as compared with the corresponding value of the liquid 4.9. The solid phase can therefore be said a non-rotator phase, and the sharp break at the freezing or melting point signifies an equilibrium between this phase and rotator one. This description does not exclude the trans molecular rotation in the solid (the trans form requires a much smaller volume for rotation than does the cis) since the further decrease of the dielectric constant with falling temperature below 10 °C. is interrupted by a slight but reproducible hump of about 0.1 units in the ε' vs. t ° curve between −28 ° and −30 °C.

That is, the trans axes have a distinct number of positions of relatively minimal potential energy, separated by potential energy barriers so that at a certain temperature when the rotational energy allows a sufficiently frequency passage over these barriers transition in an applied field takes place. Possible molecular rotation in solids is generally considered to be most likely occurring in case of small molecules or molecules with cylindrical structures of small radii, the possible rotation occurring around the long axis of the molecule. The appearence of this transition which is connected with small density and homogeneity variation of the ethylene bromide crystal lattice, means that at this temperature the potential barrier to be crossed by a trans molecule in order to rotate is lower on the average during transition than it is in the solid state at a higher temperature. On heating, the transition temperature is higher, namely, between $-26°$ and $-24°$C. (Fig. 1 b). This variation in the transition temperature is an evidence that the energy difference between a more populated equilibrium position and a second equilibrium position is on cooling smaller than that on heating; but since cooling decreases the molecular symmetry and increases the intermolecular attraction, the hindering potential barrier is in this case higher than that in the case of heating.

It may be pointed out that the equilibrium between the rotator and nonrotator phases is increasingly occurring in the case of heating. That is, although the change of the dielectric constant produced by freezing is for the most part an exceedingly sharp one, the dielectric constant of the solid just after freezing is higher than it is at temperatures well below the freezing point (Fig. 1 a) and decreases at a decreasing rate. Slight anomalous dispersion (Table 1) and dielectric absorption (Fig. 2) also take place as the temperature decreases below the freezing point. This is attributable to the spread of the last part of the process of solidification over a considerable range of temperature, so that (a) the molecular lattice is somewhat loose and consequently there is a sufficient freedom to an occasional molecule to permit its orientation in the externally applied field, and (b) there is a possibility of a small MAXWELL-WAGNER effect to give a slight dielectric absorption. The rise of the dielectric loss (Fig. 2) in the temperature range $0°$ to $10°$C., which is also higher at lower frequencies is due to the contribution of a definite direct current conduction to a loss current conduction.

If ethylene bromide molecule were of freely rotating vectors without changing the valency angle, the molecule would behave as if it had

one dipole of magnitude given by [3,10,11]: $\overline{\mu} = 2^{1/2}\, m.\ \sin\theta$, where m is the moment of C_2H_5Br (1.78 D), and θ the angle of a tetrahedron (70°). Thus the calculated moment of ethylene bromide for free rotation would be equal to 2.36 D. The effective molecular moments calculated

Table 1

The variation with temperature of the dielectric constant of ethylene bromide on cooling

f (cycles/sec.)	ε'						
	t°C.						
	50	40	30	20	14	12	10
$0.98 \cdot 10^5$	4.7227	4.7794	4.8190	4.8706	4.8965	4.9033	4.9188
$1.97 \cdot 10^5$	4.7037	4.7536	4.8052	4.8568	4.8826	4.8930	4.9016
$4.93 \cdot 10^5$	4.6831	4.7400	4.7915	4.8396	4.8672	4.8792	4.8878
$9.95 \cdot 10^5$	4.6762	4.7296	4.7863	4.8328	4.8585	4.8689	4.8792
$1.98 \cdot 10^6$	4.6694	4.7193	4.7726	4.8207	4.8448	4.8551	4.8637
$4.95 \cdot 10^6$	4.6625	4.7089	4.7588	4.8035	4.8276	4.8379	4.8448
$9.90 \cdot 10^6$	4.6505	4.6952	4.7433	4.7932	4.8190	4.8293	4.8345

f (cycles/sec.)	ε'						
	t°C.						
	8	6	4	2	0	−10	−20
$0.98 \cdot 10^5$	3.1248	2.9648	2.6931	2.6260	2.6157	2.5780	2.5540
$1.97 \cdot 10^5$	3.1145	2.9528	2.6845	2.6225	2.6140	2.5574	2.5314
$4.93 \cdot 10^5$	3.1007	2.9373	2.6706	2.6174	2.5899	2.5282	2.5092
$9.95 \cdot 10^5$	3.0921	2.9218	2.6604	2.6036	2.5727	2.5144	2.5004
$1.98 \cdot 10^6$	3.0818	2.9074	2.6484	2.5933	2.5606	2.5075	2.4903
$4.95 \cdot 10^6$	3.0749	2.8960	2.6380	2.5882	2.5557	2.5075	2.4920
$9.90 \cdot 10^6$	3.0612	2.8892	2.6346	2.5882	2.5632	2.5127	2.4987

f (cycles/sec.)	ε'				
	t°C.				
	−24	−26	−28	−30	−35
$0.98 \cdot 10^5$	2.5419	2.5314	2.5159	2.6289	2.6352
$1.97 \cdot 10^5$	2.5230	2.5127	2.5056	2.6107	2.6127
$4.93 \cdot 10^5$	2.5024	2.5041	2.4903	2.5918	2.5948
$9.95 \cdot 10^5$	2.4970	2.4886	2.4834	2.5866	2.5896
$1.98 \cdot 10^6$	2.4886	2.4798	2.4783	2.5796	2.5827
$4.95 \cdot 10^6$	2.4886	2.4850	2.4817	2.5832	2.5871
$9.90 \cdot 10^6$	2.4903	2.4850	2.4869	2.5866	2.5902

[10] H. Eyring, Physic. Rev. **39** (1932) 746.

[11] C. P. Smyth and W. S. Walls, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2261.

in the usual way from the polarization values obtained by extrapolating the solution measurements to infinite dilution in dioxane using CLAUSIUS[12]-MOSOTTI[13]-DEBYE[14] equation are, as will be seen from Table 2, much lower than 2.36 D. In this case in which the rotation of groups is not free the increase of temperature results in an increase

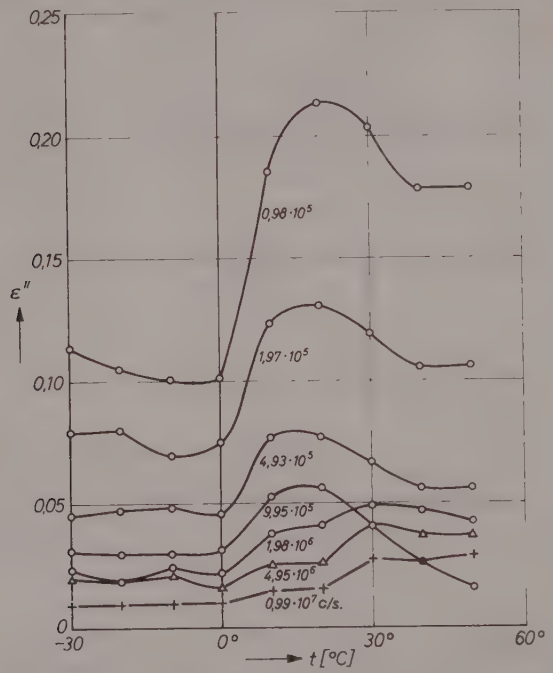


Fig. 2. Variation with temperature of ε'' of ethylene bromide at different frequencies

in the orientation polarization[15]. Besides this fact of increasing the rotational vibrations with increasing temperature, there is another factor which gives rise to a smaller but detectable rise in the apparent

[12] R. CLAUSIUS, „Die mechanische Wärmetheorie", Vieweg-Verlag, Brunswick, Germany, 1879, Vol. II, p. 94.

[13] O. F. MOSOTTI, Mem. Soc. Ital. Sci. (Modena) **14** (1850) 49.

[14] P. DEBYE, Physik. Z. **13** (1912) 97; „Handbuch der Radiologie" (Marx), Akademische Verlagsgesellschaft mbH, Leipzig, 1925, VI, pp. 597—653; "Polar Molecules", Chemical Catalog, New York, 1929, chap. I .

[15] L. MEYER, Z. physik. Chem., Abt. B **8** (1930) 327; C. P. SMYTH, R. W. DORNTE and E. B. WILSON, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 4242.

Table 2

The apparent solution moments of ethylene bromide in dioxane calculated by Clausius, Mosotti *and* Debye, *and* Greene *and* Williams *equations at 20° 30°, 40°, and 50°C.*

t°C	$f_2=0.009275$		$f_2=0.027559$		$f_2=0.045663$		$f_2=0.058936$		$f_2=0.090636$	
	ε_{12}	d_{12} (gm/cm.³)	ε_{12}	d_{12} (gm/cm.³)	ε_{12}	d_{12} (gm/cm.³)	ε_{12}	d_{12} (gm/cm.³)	ε_{12}	d_{12} (gm/cm.³)
20	2.2356	1.0431	2.2621	1.0641	2.2842	1.0840	2.3024	1.1017	2.3550	1.1394
30	2.2419	1.0316	2.2640	1.0529	2.2878	1.0722	2.3132	1.0929	2.3642	1.1276
40	2.2047	1.0206	2.2440	1.0402	2.2744	1.0617	2.3073	1.0818	2.3641	1.1148
50	2.1876	1.0093	2.2264	1.0306	2.2570	1.0506	2.2903	1.0698	2.3573	1.1026

t°C.	20	30	40	50
$P_{2\infty}$ graph. (cm.³)	53.31	56.4	58.00	59.30
R_2-D (cm.³)	26.76	26.37	26.72	26.64
D^P2 (cm.³)	28.56	28.10	28.52	28.44
$\mu \cdot 10^{18}$ (C.M.D.)	1.08	1.18	1.22	1.27
$\mu \cdot 10^{18}$ (G.W.)	1.16	1.22	1.27	1.32

$A' = 26.47$ cm.³, $B' = 34103$ cm.³, $C' = 222.39$ cm.³

solution moment, namely, the decrease in the solvent effect with decreasing dielectric constant as the temperature is increased. For an increase of temperature from 66° to 163°C., the dipole moment of gaseous ethylene bromide was found by Oriani and Smyth[5] to increase from 0.94 to 1.10D., whereas in our case of solution measurements the calculated moment in the usual way[12–14] is found to increase, for the range of temperature 20° to 50°C., from 1.08 to 1.27D.

The total molecular polarization of such a pliable molecule at infinite dilution in a non-polar solvent can be expressed according to Greene and Williams[16] by the following formula which is a modification of Meyer's equation[15]:

$$P_{2\infty} = A' + \frac{B'}{T} - \frac{B'C'}{T^2},$$

where $B' = \frac{4\pi N}{9k} \cdot 2\ m.^2 \sin^2{}_\theta$, so that the apparent solution moment is given by: $\mu = 2^{1/2}\, m. \sin{}_\theta \left(1 - \frac{C'}{T}\right)^{1/2}$. The values of μ for ethylene bromide in dioxane obtained in this way are, as will be seen from Table 2, higher than the corresponding values obtained in the usual

[16] E. W. Greene and J. W. Williams, Physic. Rev. **42** (1932) 119.

way by the refractivity method using CLAUSIUS-MOSOTTI-DEBYE equation.

In order to calculate the dipole moment of ethylene bromide in the liquid state, KIRKWOOD's equation[17] which takes into account the effect of hindered rotation of a molecule by neighboring molecules is applied. ONSAGER[18], SYRKIN[19], and DEBYE[14] equations are also applied to the pure liquid, although the first two equations have not this theoretical advance as the KIRKWOOD equation, and the third is not to be expected applicable to pure polar liquids. The dipole moments calculated in this way are given in Table 3, together with values obtained by means of the DEBYE equation from gas measurements.

Table 3

Comparison of dipole moments ($\cdot 10^{18}$) of liquid ethylene bromide calculated by KIRKWOOD, ONSAGER, SYRKIN *and* DEBYE *equations with observed gas values*

				KIRKWOOD		ONSAGER	SYRKIN	DEBYE	observed	
t°C.	ε	n_D	d(gm/cm³)	$\sqrt{g\mu^2}$	$\sqrt{g\mu_0^2}$	μ_0	μ_0	μ	μ_0	
20	4.81	1.5386	2.1804	1.60	1.23	1.15	1.22	1.01		
30	4.75	1.5327	2.1590	1.62	1.26	1.17	1.24	1.03		
40	4.69	1.5270	2.1376	1.65	1.28	1.19	1.26	1.05		
50	4.63	1.5212	2.1162	1.67	1.31	1.22	1.28	1.07		
66									1.02[4]	0.94[5]
163										1.10[5]

It will be seen that the calculated values of the liquid by DEBYE's equation are in fortuitously good agreement with the observed values of the vapor. From the equation which represents the relation between the actual moment, μ, in the pure liquid and the gas or permanent moment, μ_0, the values of $g^{1/2}\mu_0$ are also calculated; they are found at the temperatures 40° and 50°C. to be in satisfactory agreement with the apparent solution moments calculated by GREENE-WILLIAMS equation. The correlation parameter, g, is apparently in the case of ethylene bromide of a value higher than unity. Such a value may

[17] J. G. KIRKWOOD, J. chem. Physics **7** (1939) 911; Ann. N.Y. Acad. Sci. **40** (1940) 315; Trans. Faraday Soc. **42A** (1946) 7.

[18] L. ONSAGER, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1486.

[19] V. K. SYRKIN, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **35** (1942) 43.

result when short range hindering torques favor parallel orientations of the dipoles of the neighboring molecules in the pure liquid.

In the case of a sufficiently dilute solution of ethylene bromide in dioxane, of a mole fraction 0.009275, the highest frequency of measurement is far from the peak of ε'' (Fig. 3) to permit the determination of

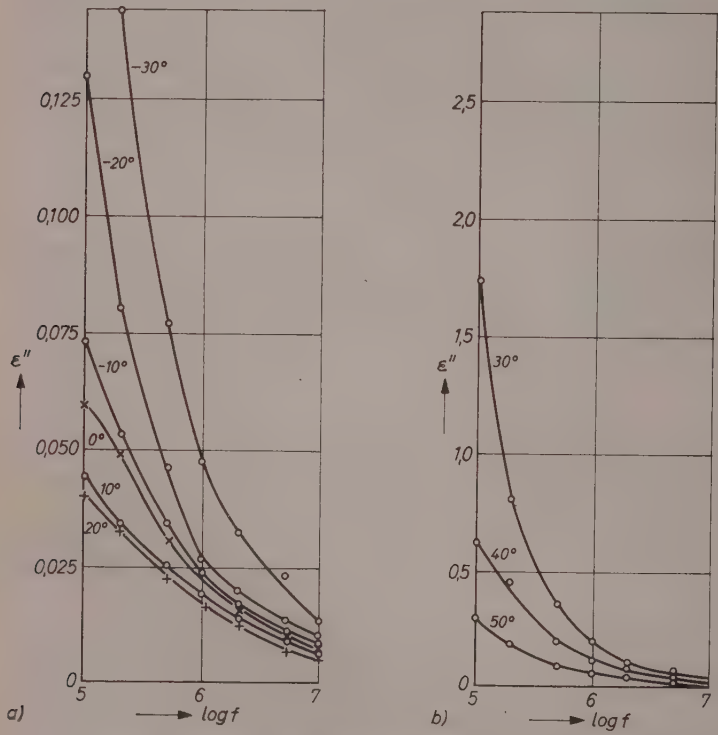


Fig. 3. Variation of ε'' with frequency of ethylene bromide in dioxane ($f_2 = 0.009275$)

the dipole moment from Debye's equation[20]. Use is thus made of the apparent solution moment values obtained from audio frequency ($2 \cdot 10^6$ cycles/sec.) measurements at the various temperatures (Table 2) to estimate from Debye's equation the corresponding maximum dielectric loss, ε_m''., of ethylene bromide in dioxane at this low concentration. The values obtained are 0.77, 0.88, 0.90, and 0.93 at the temperatures

[20] P. Debye, Physik. Z. **35** (1934) 101.

20°, 30°, 40°, and 50°C. respectively. This increase of ε_m''. with increasing temperature is obviously connected with the increase of the dipole moment which is due to the decreasing effect of the mutual potential energy between the interacting dipoles. The corresponding maximum absorption values of pure ethylene bromide, assuming one single relaxation time, are calculated from the equation $\varepsilon_m'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$, where ε_s is the static dielectric constant and ε_∞ the dielectric constant at infinite wave-length which is taken as the square of refractive index for the sodium-*D* line. The values obtained of ε_m''. are 1.22, 1.20, 1.18 and 1.16 at the temperatures 20°, 30°, 40°, and 50°C. respectively, which may probably be taken, being higher than the values calculated in the presence of dioxane, as an evidence that in ethylene bromide there is a distribution of free energies of activation or of relaxation times resulting from the fluctuations of the thermal energy, so that at a given moment the conditions in the neighborhood of all the molecules in liquid ethylene bromide are not identical.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 250–261 (1961)

Die Kinetik des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan in der Gasphase*

Von

HORST HEYDTMANN und GÜNTER RINCK

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. Mai 1961)

Zusammenfassung

2-Chlorbutan zerfällt bei Temperaturen zwischen 589 und 666°K in drei gleichzeitig ablaufenden homogenen Gasreaktionen in Buten-1, cis-Buten-2, trans-Buten-2 und Chlorwasserstoff. Für die Gesamtreaktion gilt ein Zeitgesetz erster Ordnung. Die Zusammensetzung der entstehenden Butengemische ändert sich weder mit der Reaktionsdauer noch mit der Reaktionstemperatur und entspricht nicht dem chemischen Gleichgewicht. Die Geschwindigkeitskonstanten k der Gesamtreaktion sind vom Anfangsdruck des 2-Chlorbutans im Bereich von 5 bis 440 Torr unabhängig. Für k gilt nach den Messungen die ARRHENIUSsche Gleichung $k = 10^{14{,}00 \pm 0{,}25}\, e^{(-50600 \pm 650)/RT}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Propylenzusätze beeinflussen die Zerfallsgeschwindigkeit nicht. Induktionszeiten werden nicht beobachtet. Es handelt sich wahrscheinlich um eine unimolekulare Reaktion.

Einleitung

In einer vorangehenden Arbeit[1] konnten wir die Angaben von BARTON, HEAD und WILLIAMS[2] über die Kinetik des thermischen Zerfalls von 1-Chlorbutan weitgehend bestätigen.

Über die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan in der Gasphase liegen bisher nur qualitative Angaben vor. WESTON und HASS[3] untersuchten diese Reaktion in einer Strömungsapparatur bei Temperaturen zwischen 450 und 550°C, doch eigneten

* Teil der Dissertation H. HEYDTMANN, Frankfurt am Main 1960.

[1] H. HARTMANN, H. HEYDTMANN und G. RINCK, Z. physik. Chem. Neue Folge **28** (1961) 85.

[2] D. H. R. BARTON, A. J. HEAD and R. J. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2039.

[3] P. E. WESTON and H. B. HASS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3337.

sich ihre Messungen nicht zur Aufstellung eines Zeitgesetzes. Sie beobachteten eine homogene Gasreaktion und fanden mit chemischen Analysenmethoden als Reaktionsprodukte Buten-1, cis- und trans-Buten-2 sowie die entsprechende Menge Chlorwasserstoff. Nach ihren Angaben ist die Zusammensetzung des Butengemisches von der Temperatur unabhängig und entspricht nicht dem chemischen Gleichgewicht der Isomeren[4] (vgl. Tab. 5).

Anschließend an die Messungen am 1-Chlorbutan war es deshalb sinnvoll, die Kinetik des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan eingehender zu studieren.

Meßmethode, Apparatur und Auswertung der Druckmessungen

Meßmethode, Apparatur und Auswertung der Druckmessungen waren die gleichen wie beim 1,1-Dichloräthan[5].

Ultrarotspektrographische Analyse der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsprodukte einiger Versuche wurden ultrarotspektrographisch quantitativ analysiert. Hierzu wurde das Reaktionsgemisch, das aus Chlorwasserstoff, 2-Chlorbutan und den drei Isomeren Buten-1, cis- und trans-Buten-2 bestand, aus dem Reaktionsgefäß in eine evakuierte Gasküvette mit *NaCl*-Fenstern eingelassen. Die Ultrarotspektren von 5 bis 15,4 μ wurden mit dem Ultrarotspektrophotometer UNICAM SP 100 unter Verwendung eines *NaCl*-Prismas aufgenommen. Um die Streuungs- und Reflexionsverluste sowie die sog. Untergrundabsorption zu berücksichtigen, wurden die Spektren nach dem Grundlinienverfahren[6] ausgewertet.

Das Spektrum des reinen 2-Chlorbutans ist von Hoffmann[7] bereits gemessen worden. Brattain, Rasmussen und Cravath[8] beschreiben ausführlich die quantitative Analyse eines Gemisches von sechs C_4-Kohlenwasserstoffen, darunter die drei hier auftretenden isomeren Butene.

Für Eichmessungen standen uns an reinen Substanzen nur 2-Chlorbutan und Buten-1 zur Verfügung. Zur Auswertung der Spektren wurden für die Butene die für 30 Torr angegebenen Spektren des American Petroleum Institute Research Project 44 (API 44), für das 2-Chlorbutan die eigenen Eichmessungen benutzt. Unsere Messungen am reinen Buten-1 dienten lediglich zum Vergleich mit dem API-Spektrum. Für die Analysen wurden die folgenden charakteristischen Banden gewählt: für 2-Chlorbutan 11,70 μ; für Buten-1 10,96 μ; für cis-Buten-2

[4] H. H. Voge and N. C. May, J. Amer. chem. Soc. **68** (1946) 550.

[5] H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck, Z. physik. Chem. Neue Folge **28** (1961) 71.

[6] Vgl. W. Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1954, S. 247.

[7] E. G. Hoffmann, Brennstoff-Chem. **34** (1953) 71.

[8] R. R. Brattain, R. S. Rasmussen and A. M. Cravath, J. appl. Physics **14** (1943) 418.

14,92 μ; für trans-Buten-2 10,30 μ. Die Absorption durch Chlorwasserstoff kann bei diesen Wellenlängen vernachlässigt werden.

Die quantitative Analyse eines Gemisches erhält man aus einem System von vier Extinktionsgleichungen, das nach einem Iterationsverfahren gelöst wird. Das bei der Aufstellung der Extinktionsgleichungen angewandte BEERsche Gesetz ist jedoch für einzelne Banden nicht mehr erfüllt. Die dadurch und durch die Verwendung der API-Spektren an Stelle von eigenen Eichmessungen bedingten Fehler wurden bei der Angabe der Fehlergrenzen in Tab. 2 berücksichtigt.

Die Substanz

2-Chlorbutan, purum (Fluka AG) wurde zur weiteren Reinigung 30 Minuten mit rauchender Salzsäure geschüttelt. Es empfiehlt sich nicht, die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure am Rückfluß zu erhitzen, weil sie dadurch stark zersetzt wird. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte in der gleichen Weise wie für 1-Chlorbutan[1] angegeben. Für die verwendete Fraktion wurden die folgenden physikalischen Daten bestimmt und mit Literaturwerten verglichen:

Siedepunkt: $Kp_{737} = 67{,}3 - 67{,}4\,°C$ (WESTON und HASS[3]: $Kp_{740} = 67{,}2$ bis $67{,}3\,°C$, $Kp_{743} = 67{,}4\,°C$; TIMMERMANS und MARTIN[9]: $Kp_{760} = 68{,}25\,°C$, $Kp_{737} = 67{,}31\,°C$ [extrapoliert]; WISWALL und SMYTH[10]: $Kp_{760} = 68{,}1\,°C$); Brechungsindex: $n_D^{20} = 1{,}3972 \pm 0{,}0002$ (TIMMERMANS und MARTIN[9]: $n_D^{20} = 1{,}3970$ [extrapoliert]; VOGEL[11]: $n_D^{20} = 1{,}3970$ [Mittelwert]; WISWALL und SMYTH[10]: $n_D^{20} = 1{,}3969$); Dichtezahl: $d_4^{20} = 0{,}8739 \pm 0{,}0005$ (TIMMERMANS und MARTIN[9]: $d_4^{20} = 0{,}87323$; VOGEL[11]: $d_4^{20} = 0{,}8733$ [Mittelwert]).

Stöchiometrie der Reaktion

Unsere Untersuchungen bestätigen die Angaben von WESTON und HASS[3], daß 2-Chlorbutan beim Erhitzen in Chlorwasserstoff und ein Gemisch der drei isomeren *n*-Butene zerfällt.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Salzsäuretitrationen*
(T = Temperatur, p_a = Anfangsdruck, p_e = Enddruck)

Versuch Nr.	T [°K]	p_a [Torr]	p_e [Torr]	mmol *HCl* berechnet	mmol *HCl* titriert
11	637,2	157 ± 3	299,6 ± 0,6	0,455 ± 0,012	0,440 ± 0,005
18	618,0	209 ± 3	269,7 ± 0,6	0,201 ± 0,012	0,193 ± 0,005
19**	617,7	172 ± 3	257,4 ± 0,6	0,282 ± 0,012	0,271 ± 0,005
29*	637,6	169 ± 3	300,2 ± 0,6	0,374 ± 0,010	0,360 ± 0,005
34*	631,3	183 ± 3	309,9 ± 0,6	0,366 ± 0,010	0,343 ± 0,005
41*	634,7	200 ± 3	342,5 ± 0,6	0,380 ± 0,010	0,366 ± 0,005

* Versuche im gepackten Gefäß.
** Versuch mit Propylenzusatz.

[9] J. TIMMERMANS und F. MARTIN, J. Chim. physique **25** (1928) 424.
[10] R. H. WISWALL and C. P. SMYTH, J. chem. Physics **9** (1941) 356.
[11] A. I. VOGEL, J. chem. Soc. [London] **1943**, 636.

Die Ergebnisse der Titrationen des bei der Reaktion entstandenen Chlorwasserstoffs (Tab. 1, Spalte 6) stimmen mit den aus den Druckmessungen berechneten Werten (Tab. 1, Spalte 5) befriedigend überein. Wie beim Zerfall von 1-Chlorbutan[1] liegen jedoch auch hier die durch Titration bestimmten Werte systematisch niedriger als die berechneten, was auf geringfügige Nebenreaktionen, bei denen möglicherweise Kohlenstoffketten gespalten werden[12], schließen läßt.

Die in Tab. 1 angegebenen Anfangsdrucke p_a wurden aus Druckmessungen vor dem Hochfahren des Reaktionsofens berechnet; die Enddrucke p_e wurden direkt gemessen.

Die Produkte der Versuche 8, 9, 12, 13, 14, 15 und 16 wurden ultrarotspektrographisch quantitativ analysiert. Die Analyse für die vereinigten Produkte der unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuche 15 und 16 wurde gaschromatographisch kontrolliert. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Zusammensetzung des Butengemisches (Ergebnisse der gaschromatographischen und ultrarotspektrographischen Analysen)*

	Versuch Nr.	T [°K]	Versuchsdauer [min]	Zerfall	Gesamtbuten = 100		
					Buten-1	cis-Buten-2	trans-Buten-2
2-Chlorbutan	8	685,2	22	94%	43,7 ± 1,5	16,9 ± 0,5	39,4 ± 1,5
	9	684,8	150	100%	41,4 ± 1,0	17,8 ± 0,5	40,8 ± 1,0
	12	635,7	33	50%	42,2 ± 1,0	20,2 ± 0,5	37,6 ± 1,0
	13	635,6	305	99%	45,4 ± 1,5	15,4 ± 0,5	39,2 ± 1,5
	14*	634,3	300	99%	42,2	21,7	36,2
	15/16*	634,0	33	50%	43,6	22,4	34,1
	15/16*‡	634,0	33	50%	42,7	22,0	35,2
1-Chlorbutan	8	731,2	150	100%	48,8 ± 1,5	23,6 ± 0,5	27,6 ± 1,5

* In den Farbwerken Hoechst AG durchgeführt und ausgewertet.

‡ Gaschromatographische Analyse.

Außerdem ist dieser Tabelle die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches von Versuch 8 am 1-Chlorbutan[1] zu entnehmen. Während in unseren Versuchen 1-Chlorbutan im allgemeinen beim Erhitzen in Buten-1 und Chlorwasserstoff zerfiel, lieferte dieser Versuch ein Butengemisch. Vermutlich hatte in diesem Fall die Gefäßwand die Umwandlung des primär gebildeten Buten-1 katalysiert (siehe auch Diskussion).

[12] Vgl. hierzu etwa M. J. Molera and F. J. Stubbs, J. chem. Soc. [London] **1952**, 381.

Die aus den Ultrarotspektren berechneten Gesamtdrucke sind um 10 bis 18 % niedriger als die in der Gasküvette gemessenen Drucke. Diese Abweichungen erklären sich dadurch, daß die oben erwähnten Nebenreaktionen unberücksichtigt blieben und daß gleichzeitig Eichspektren verschiedener Herkunft verwendet wurden. Für die Auswertung der Banden der drei Butene wurden ausschließlich die API-Spektren benutzt. Wir dürfen deshalb annehmen, daß die in dieser Arbeit interessierenden Verhältnisse der einzelnen Butenmengen zur Gesamtmenge Buten durch die Analysen richtig wiedergegeben werden. Diese Annahme wird durch die Übereinstimmung mit der gaschromatographischen Analyse bestätigt.

Meßergebnisse

Nach unseren Messungen zerfällt das 2-Chlorbutan bei Anfangsdrucken von 5 bis 440 Torr und bei Temperaturen von 589 bis 666 °K nach einem Zeitgesetz erster Ordnung.

In Abb. 1 sind vier Messungen im $\log (p_a/[2p_a - p_t])$-t-Diagramm dargestellt.

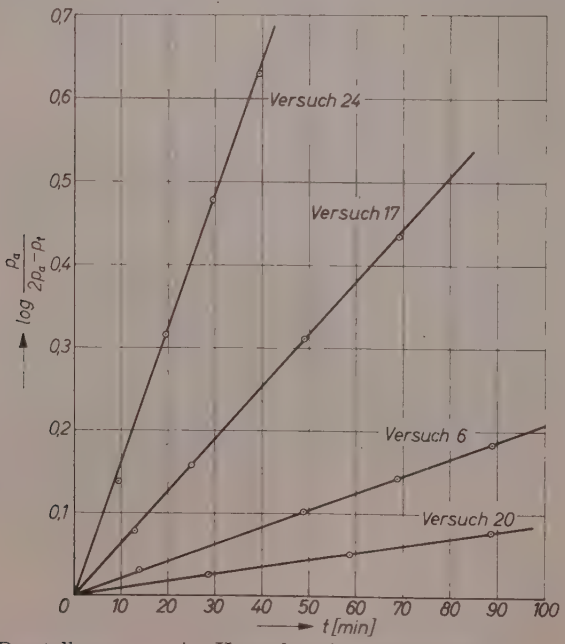


Abb. 1. Darstellung von vier Versuchen im $\log (p_a/[2p_a - p_t]) - t$ — Diagramm

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Versuche in ungepackten Gefäßen mit einem Verhältnis Oberfläche/Volumen $= 1{,}3\ cm^{-1}$. Für die Versuche 1 bis 7 war das 2-Chlorbutan durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, für die übrigen Versuche durch Schütteln mit rauchender Salzsäure gereinigt worden.

Die Messungen waren in einem mit Kaliumchlorid vorbehandelten, ungepackten Reaktionsgefäß bereits nach zwei bis drei Versuchen reproduzierbar (Versuche 24 bis 27). Ein zusätzliches Bedecken der Gefäßwand mit Pyrolyseprodukten beeinflußte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht (Versuche 1 bis 23); dagegen zerfiel das 2-Chlorbutan im unvorbehandelten Gefäß (Versuch 28) beschleunigt, jedoch ebenfalls nach einem Zeitgesetz erster Ordnung.

Tabelle 3. *Ergebnisse der Messungen am 2-Chlorbutan in ungepackten Gefäßen* (Oberfläche/Volumen $= 1{,}3\ cm^{-1}$)

Versuch Nr.	T [°K]	Anfangsdruck p_a [Torr]	$10^4\,k$ [sec^{-1}]	Gefäßbeschaffenheit
1	654,4	247	11,5	
2	654,2	209	12,0	
3	653,9	246*	11,4	Gefäß mit Kaliumchlorid
4	638,9	251	4,91	vorbehandelt. Anschließend
5	622,4	202	1,52	wurden durch Zerfallsreak-
6	614,0	223	0,822	tionen zusätzlich Pyrolyse-
7	613,7	224	0,874	produkte auf der Gefäß-
10	666,1	246	24,8	wand aufgebracht ⊙
11	637,2	157	4,52	
12	635,7	305	4,49	
14	634,3	375	3,84	
15	634,0	440	3,72	
17	629,7	240	2,66	
19	617,7	172*	1,11	
20	599,2	235	0,345	
21	599,2	100	0,329	
22	598,9	312	0,333	
23	588,8	176	0,182	
24	644,7	158	6,50	
25	644,7	16	6,56	Gefäß mit Kaliumchlorid
26	644,7	10	6,1	vorbehandelt ⊙
27	644,5	4,3	7,3	
28	620,8	225	9,48	Gefäß unvorbehandelt ×

* Zusatz von ca. 17 Torr Propylen.

Die Ergebnisse der Zerfallsversuche in mit Quarzstäben gepackten Gefäßen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Wie beim 1-Chlorbutan[1] verläuft die Reaktion beim 2-Chlorbutan in gepackten und mit Kaliumchlorid vorbehandelten Gefäßen schneller als in ungepackten mit gleicher Wandvorbehandlung (Versuche 29, 30, 37, 38 und 39, Tab 4). Bringt man aber auf den Oberflächen des Gefäßes und des Packungsmaterials zusätzlich einen Film von Crackprodukten auf, so stimmen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten mit den in ungepackten Gefäßen gemessenen gut überein (Versuche 31 bis 36, 40 und 41, Tab. 4), was auf die Homogenität der Reaktion schließen läßt.

Tabelle 4

Ergebnisse der Messungen am 2-Chlorbutan in mit Quarzstäben gepackten Gefäßen (Oberfläche/Volumen = O/V)

Versuch Nr.	T [°K]	Anfangsdruck p_a [Torr]	$10^4\,k$ [sec^{-1}]	Gefäßbeschaffenheit
29	637,6	175	11,2	O/V = 4,3 cm^{-1}, Gefäß mit Kaliumchlorid vorbehandelt △
30	637,6	204	10,8	
31	653,7	146	12,2	Gleiches Gefäß wie bei Versuchen 29 und 30, jedoch wurden zwischen Versuch 30 und 31 acht Versuche mit 1,3-Dichlorbutan durchgeführt △
32	653,5	188*	12,0	
33	631,3	134**	3,07	
34	631,3	187	3,19	
35	606,0	237	0,645	
36	606,0	107	0,624	
37	647,5	201	14,2	O/V = 7,8 cm^{-1}, Gefäß mit ungenügender Wandvorbehandlung ◇
38	646,5	245	13,6	
39	644,3	221	12,3	
40	656,3	173	15,1	O/V = 7,8 cm^{-1}, Gefäß mit ausreichender Wandvorbehandlung ◇
41	634,7	195	4,11	

* Zusatz von 8 Torr Propylen.
** Zusatz von 11 Torr Propylen.

Die Fehler der in den Tab. 3 und 4 angegebenen Konstanten k betragen etwa $\pm 2\%$, ausgenommen die Versuche 26 und 27, für die die Fehler wegen der kleineren, weniger genau meßbaren Drucke größer sind (10% bzw. 20%).

Die Geschwindigkeitskonstanten sind vom Anfangsdruck im Bereich von 5 bis 440 Torr unabhängig. Induktionszeiten werden nicht

beobachtet. Propylenzusätze beeinflussen die Reaktion weder in ungepackten noch in gepackten Gefäßen (Versuche 3, 19, 32 und 33).

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gilt die Arrheniussche Gleichung

$$k = A\, e^{-E/RT}\,. \tag{1}$$

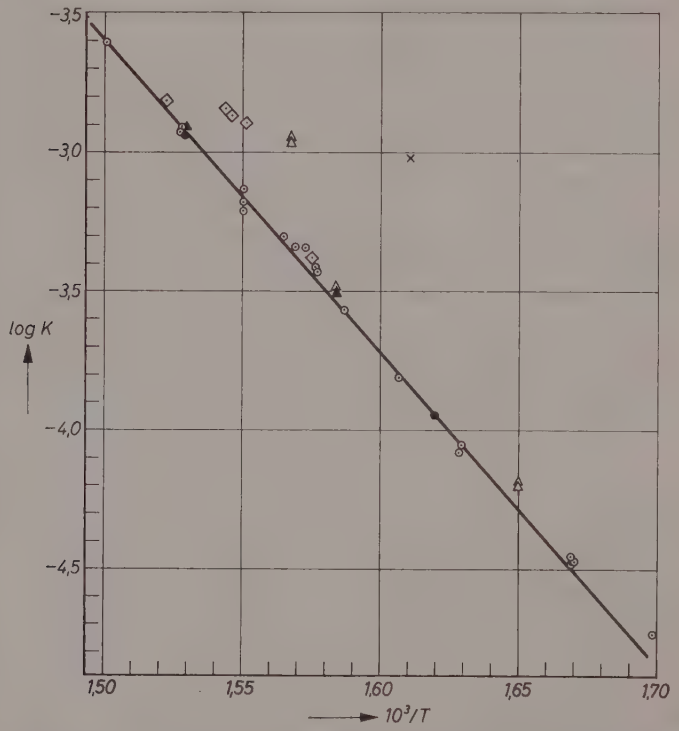


Abb. 2. log k-$1/T$-Diagramm (⊙ Versuche in ungepackten Gefäßen mit Wandvorbehandlung; × Versuch in ungepacktem Gefäß ohne Wandvorbehandlung; △ Versuche in gepacktem Gefäß O/V = 4,3 cm^{-1}; ◇ Versuche in gepacktem Gefäß O/V = 7,8 cm^{-1}; • ▲ Versuche mit Propylenzusatz; siehe auch Tab. 3 und 4)

Die Werte für A und E wurden aus den Versuchen 1 bis 23 durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Fehler in A und E ergaben sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Man erhält:

$$k = 10^{14{,}00\pm0{,}25}\, e^{(-50\,600\pm650)/RT}\ \text{sec}^{-1}. \tag{2}$$

Abb. 2 zeigt die einzelnen Meßwerte und die durch Gl. (2) beschriebene Gerade im log k-1/T-Diagramm.

Diskussion

Die Zusammensetzung der bei den Zerfallsreaktionen entstandenen Butengemische ist, wie die Analysenergebnisse in Tab. 2 zeigen, für alle Versuche nahezu gleich, d.h. von der Reaktionstemperatur und der Versuchsdauer unabhängig. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben von WESTON und HASS[3] überein.

In Tab. 5 ist die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 bei drei Temperaturen nach den Messungen von VOGE und MAY[4] und nach Berechnungen von ASTON, SZASZ, WOOLLEY und BRICKWEDDE[13] angegeben. Wir halten die Daten von VOGE und MAY für zuverlässiger. Sie untersuchten das Gleichgewicht ausgehend von verschiedenen Mischungsverhältnissen der Butene und führten die Analysen ultrarotspektrographisch aus.

Tabelle 5. *Zusammensetzung der durch 2-Chlorbutanzerfall bzw. durch Gleichgewichtseinstellung erhaltenen Butengemische*

	T [°K]	Gesamtbuten = 100		
		Buten-1	cis-Buten-2	trans-Buten-2
2-Chlorbutanzerfall eigene Messungen	634—685	43,5 ± 2	19,5 ± 4	37,5 ± 3
2-Chlorbutanzerfall WESTON und HASS[3]	723—823	35 ± 3	22,5 ± 3,5	43 ± 4
Gleichgewichtsmessungen VOGE und MAY[4]	600	20,0	33,5	46,5
	700	26,0	32,0	42,0
	800	30,5	31,0	38,5
Gleichgewichtsberechnung ASTON, SZASZ, WOOLLEY und BRICKWEDDE[13]	600	16,1	30,5	53,4
	700	20,7	30,2	49,1
	800	24,8	29,4	45,8

Die mittlere Zusammensetzung der bei unseren Versuchen gebildeten Butengemische mit Angabe des maximalen Fehlers findet man neben den Ergebnissen von WESTON und HASS ebenfalls in Tab. 5. Sie weicht von der des Gleichgewichts bei den entsprechenden Temperaturen deutlich ab. Daraus und aus der bereits erwähnten Beobachtung,

[13] J. G. ASTON, G. SZASZ, H. W. WOOLLEY and F. G. BRICKWEDDE, J. chem. Physics **14** (1946) 67.

daß die prozentuale Zusammensetzung der beim Zerfall des 2-Chlorbutans entstandenen Butengemische von der Versuchsdauer und der Reaktionstemperatur unabhängig ist, ist zu schließen, daß sich die bei der Reaktion gebildeten Butene unter unseren Versuchsbedingungen nicht merklich ineinander umlagern. Selbst die Umwandlung von trans-Buten-2 in das cis-Isomere, die im untersuchten Temperaturbereich bereits eine meßbare Geschwindigkeit besitzen sollte[14], ist nicht festzustellen. In diesem Zusammenhang ist Versuch 8 mit 1-Chlorbutan von Interesse (vgl. Tab. 2), bei dem sich das zunächst gebildete Buten-1 in einer Folgereaktion teilweise umgelagert hat und das Verhältnis trans-Buten-2/cis-Buten-2 = 1,17 ± 0,09 befriedigend mit den Gleichgewichtswerten für die gleiche Temperatur (trans-Buten-2/cis-Buten-2 = 1,28) übereinstimmt.

Obwohl sich die von uns gefundenen Zahlenwerte für die mittlere Zusammensetzung des entstehenden Butengemisches von denen von Weston und Hass merklich unterscheiden, führen beide Untersuchungen zu dem qualitativ gleichen Ergebnis, daß beim thermischen Zerfall von 2-Chlorbutan mehr Buten-1 gebildet wird und das Verhältnis trans-Buten-2/cis-Buten-2 größer ist, als es dem Gleichgewicht entspricht. Weston und Hass wandten zur Bestimmung der Butene ein vergleichsweise kompliziertes chemisches Analysenverfahren an, das in seiner Genauigkeit nicht an die der Ultrarotspektroskopie heranreicht. Wir halten deshalb unsere Zahlenwerte für genauer.

Die Bildung der drei isomeren Butene bei der untersuchten Reaktion ist nach den obigen Feststellungen nur dadurch zu erklären, daß sie in drei gleichzeitig ablaufenden Reaktionen direkt aus dem 2-Chlorbutan entstehen:

$$CH_3{-}CHCl{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{k_1} CH_2 = CH{-}CH_2{-}CH_3 + HCl \qquad (3)$$

$$CH_3{-}CHCl{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + HCl \qquad (4)$$

$$CH_3{-}CHCl{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{k_3} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + HCl \qquad (5)$$

[14] W. F. Anderson, J. A. Bell, J. M. Diamond and K. R. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 80 (1958) 2384.

Da sich die Gesamtzerfallsreaktion bei Anfangsdrucken des 2-Chlorbutans im Bereich von 5 bis 440 Torr und bei Temperaturen von 589 bis 666 °K durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschreiben läßt, nehmen wir an, daß jede der drei Einzelreaktionen einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Für die Gesamtreaktion gilt also die Gleichung:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C = \frac{dX}{dt} + \frac{dY}{dt} + \frac{dZ}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) \cdot C. \qquad (6)$$

C, X, Y und Z bedeuten die Konzentrationen von 2-Chlorbutan, Buten-1, cis- und trans-Buten-2, k_1, k_2 und k_3 die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Einzelreaktionen.

Überraschend ist, daß die Temperaturabhängigkeit von $k = k_1 + k_2 + k_3$ durch eine ARRHENIUSsche Gleichung wiedergegeben wird. Diese Tatsache zusammen mit der Beobachtung, daß die prozentuale Zusammensetzung des bei der Reaktion entstehenden Butengemisches von der Reaktionstemperatur unabhängig ist, führt zu dem Schluß, daß die Aktivierungsenergien der drei Einzelreaktionen zumindest sehr ähnlich sind. In diesem Fall wird das Mischungsverhältnis der Butene im wesentlichen durch verschiedene A-Faktoren bestimmt.

Nach der Theorie der unimolekularen Reaktionen von SLATER[15] ist zu erwarten, daß sich die drei Reaktionen sowohl in ihren Aktivierungsenergien als auch in ihren A-Faktoren unterscheiden. Für einen experimentellen Nachweis sind aber offenbar die Unterschiede zu gering bzw. die Messungen zu ungenau.

Um die möglichen Abweichungen der Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichungen für die drei Einzelreaktionen von den für die Gesamtreaktion bestimmten Werten (Gl. 2) abzuschätzen, wurde das System der Gleichungen

$$k_1 + k_2 + k_3 = k \qquad (7)$$

$$k_1/k_2 = 43{,}5/19{,}5 = 2{,}23 \qquad (8)$$

$$k_1/k_3 = 43{,}5/37{,}5 = 1{,}16 \qquad (9)$$

unter zwei verschiedenen Annahmen gelöst:

1. Nimmt man näherungsweise an, daß die Aktivierungsenergien der drei Reaktionen gleichgesetzt werden können ($E = 50\,600$ cal), ergibt sich:

$$\log A_1 = 13{,}64; \quad \log A_2 = 13{,}29; \quad \log A_3 = 13{,}57.$$

[15] N. B. SLATER, Theory of Unimolecular Reactions, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959.

2. Setzt man voraus, daß die A-Faktoren der ARRHENIUSschen Gleichungen übereinstimmen (log A = 14,00), so erhält man für eine mittlere Temperatur des Untersuchungsbereiches folgende Werte:

$$E_1 = 51\,650 \text{ cal}; \quad E_2 = 52\,660 \text{ cal}; \quad E_3 = 51\,830 \text{ cal}.$$

Da sich aus den Meßergebnissen keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Radikalen oder Wandreaktionen ergeben, nehmen wir an, daß es sich bei dem von uns untersuchten Zerfall von 2-Chlorbutan um eine homogene, unimolekulare Gasreaktion handelt, die gleichzeitig zu den drei isomeren n-Butenen und Chlorwasserstoff führt.

Anmerkung bei der Korrektur. Das Mengenverhältnis der beim Zerfall des 2-Chlorbutans entstehenden Butene läßt sich nach einer gaschromatographischen Methode sehr genau bestimmen. Damit ist eine eingehendere Analyse des Reaktionsgeschehens möglich. Wir führen zur Zeit derartige Messungen aus und werden hierüber demnächst berichten.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 262—278 (1961)

Berechnung von Aktivierungsenergien

IV. Konsequente Potentialkurvenmethode

Von

WALTHER KLEINPAUL*

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. Juni 1961)

Zur konsequenten Berechnung der Aktivierungsenergie von Austauschprozessen nach dem klassisch-korpuskularen Kraftzentrenmodell ist es notwendig, den Berührungsabstand der reagierenden Atome und die Art des Wechselwirkungspotentials ungebundener Zentren festzulegen. Der Berührungsabstand ungleicher Zentren wird näherungsweise als Summe der halben Berührungsabstände gleicher Teilchen festgelegt, die der Messung zugänglich sind. In dieser Näherung ist der Wirkungsradius von Atomen mit unpaarem Elektron dem kovalenten Bindungsradius gleich. Zu den Wirkungsradien gebundener Atome nach außen hin (Berührungsradius) gelangt man über das MAGATsche Kalottenmodell von den Molekülradien aus, für die eine Umrechnung der Werte bei Meßtemperatur zu denen für das Potentialminimum angegeben wird. Ionen- und Berührungsradien erweisen sich als lineare Funktionen des kovalenten Bindungsradius. Widerspruchsfrei läßt sich nur das Schema der atomaren Zentren verwenden, so daß im Aktivierungsbereich infolge Abschirmung keine Dipolwechselwirkung möglich ist. Einfach und hinreichend richtig wird die Abstoßung ungebundener Zentren durch das Potenzpotential von LENNARD-JONES beschrieben. Den Wert des Abstoßungsexponenten für ein Zentrenpaar erhält man aus der Berechnung des zugehörigen Austauschprozesses mit identischen Außenzentren (symmetrischer Prozeß).

1. Schema der reagierenden Atome

Nachdem der dritte Teil der Abhandlung über die Berechnung von Aktivierungsenergien[1] das klassisch-korpuskulare Modell und die Grundlagen einer konsequenten Gestaltung der Potentialkurvenmethode von OGG und POLANYI[2] für Austauschprozesse gebracht hat,

* Anschrift: München 42, Behamstraße 10.

[1] W. KLEINPAUL, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 201.

[2] R. A. JR. OGG and M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 604.

wollen wir uns jetzt mit der eigentlichen Durchführung der Berechnung befassen. Wie an früherer Stelle kurz erwähnt[3], erscheint es bei der Betrachtung des energetischen Ablaufs chemischer Elementarprozesse sinnvoller, die Wechselwirkung zwischen ungebundenen Teilchen nur auf die reagierenden atomaren Zentren und nicht auf die vollständigen Moleküle zu beziehen. Im Abstandsbereich des Übergangskomplexes wäre also nur die Wechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten Atomen, die als reagierende Zentren auftreten, zu berücksichtigen.

Um dies zu erhärten, betrachten wir die drei allgemeinen Austauschprozesse mit nur zwei unterschiedlichen Zentren X und Y, die auch Liganden tragen können:

$$X + Y{-}X \rightarrow X{-}Y + X \qquad \text{(a)}$$

$$X + X{-}Y \rightarrow X{-}X + Y \qquad \text{(b)}$$

$$Y + X{-}Y \rightarrow Y{-}X + Y. \qquad \text{(c)}$$

Da in den Prozessen (a) und (b) die gleichen Reaktionspartner vorkommen, müßte vom Standpunkt der reagierenden Teilchen aus in beiden Fällen das gleiche Wechselwirkungspotential für ungebundene Teilchen und damit die gleiche Art der Abstoßung auftreten. Nur der Abstand zwischen den Massenschwerpunkten und der zwischen den Ladungsschwerpunkten unterscheidet sich bei Prozeß (b) gegenüber (a) um einen gewissen Betrag. Die Betrachtung der zu knüpfenden Bindungen lehrt jedoch, daß das Abstoßungspotential bei den Substitutionen (a) und (b) verschieden sein muß. Die Berechnung der Aktivierungsenergie der beiden Austauschprozesse $H + ClH \rightarrow HCl + H$ und $H + HCl \rightarrow HH + Cl$ vom Standpunkt der reagierenden Teilchen aus nach der noch näher zu besprechenden Methode zeigt z. B., daß wegen der Lage des Massen- und Ladungsschwerpunktes im *HCl*-Molekül ganz auf seiten des Chloratoms die Übertragung der Abstoßungsfunktion vom ersten auf den zweiten Prozeß zu einem unsinnigen Ergebnis führt: bei der zweiten, der unsymmetrischen Substitution würde das angreifende Wasserstoffatom das im Molekül gebundene durchdringen, bevor es zu einer deutlichen Abstoßung kommt. Das Molekül *HCl* kann also nicht als Dipol aufgefaßt werden, sondern nur seine Einzelatome *H* und *Cl* treten mit ihren unmittelbaren Nachbarn in Wechselwirkung.

Nach dem Schema der reagierenden Teilchen müßten im Gegensatz zu den Prozessen (a) und (b) bei den Substitutionen (a) und (c) verschiedene Wechselwirkungspotentiale auftreten, da einer der beiden Reaktionspartner verändert ist. Es handelt sich aber bei den Prozessen (a) und (c) um die gleichen Bindungen, die geknüpft und gelöst werden. Ein Zusammenhang zwischen dem Morse-Potential und dem Wechselwirkungspotential ungebundener Teilchen, wie er aus der Temperaturabhängigkeit der Anteile von Bindungs- und

[3] W. Kleinpaul, Z. physik. Chem. Neue Folge **27** (1961) 343.

Abstoßungsenergie an der Aktivierungsenergie im vierten Abschnitt des dritten Teiles abgeleitet wurde[1], kann nur für Paare reagierender atomarer Zentren und nicht für Paare mehratomiger Teilchen gelten. Der Tatsache, daß es einerseits für kovalent gebundene Molekülhälften nur ein MORSE-Potential gibt, aber andererseits verschiedene Stoßpartner im symmetrischen Dreizentrenprozeß (mit identischen Außenzentren) auftreten können [vgl. Substitution (a) und (c)], ist nur im Schema der reagierenden Atome als Stoßzentren gerecht zu werden.

Betrachten wir noch die räumliche Ausdehnung und lineare Anordnung der reagierenden Atome bei einem Aktivierungsvorgang. Der Abstandsbereich, in dem eine Energieerhöhung gegenüber dem Ausgangszustand auftritt, ist derart eng, daß nur unmittelbar benachbarte Atome in Wechselwirkung treten können. Die Wirkungsradien gebundener Atome nach außen hin betragen beim Minimum der Wechselwirkungsenergie 1,4 (Wasserstoffatom) bis etwa 3 Å, während die Abstände im aktivierten Komplex nur etwa 0,1 bis 0,6 Å größer als die kovalenten Bindungsabstände sind. Die Atomhüllen unmittelbarer Nachbarn schirmen demnach die Einflüsse der ferner liegenden Atome ab.

Erfahrung wie theoretische Vorstellung weisen somit darauf hin, daß die Wechselwirkung reagierender Teilchen nur vom Standpunkt der atomaren Zentren aus in widerspruchsfreier Weise behandelt werden kann. Dadurch vereinfacht sich das Wechselwirkungspotential ungebundener Teilchen beträchtlich. Es gibt nur noch drei Arten anziehender Wechselwirkungsglieder: die elektrokinetische (Dispersions-) Kraft nach LONDON zwischen polarisierbaren Atomen, die Induktionskraft zwischen geladenem und neutralem (polarisierbarem) Atom und die COULOMB-Kraft zwischen geladenen Atomen.

2. Art des Abstoßungspotentials

Die POLANYIsche Schule hat in ihren Berechnungen der Aktivierungsenergie ionischer Austauschprozesse die Wechselwirkung ungebundener Teilchen zuerst mit Hilfe des Abstoßungspotentials nach BORN und MAYER[4] bestimmt[2]. In den späteren Veröffentlichungen wird fast ausschließlich mit der Abstoßungsfunktion von LENNARD-JONES[5] gerechnet[6,7]. EVANS und WARHURST haben 1939 das Für und Wider bezüglich dieser beiden Arten von Abstoßungsgliedern diskutiert[8]. Der ursprünglich für Ionengitter gedachte exponentielle

[4] M. BORN und J. E. MAYER, Physik. Z. **75** (1934) 1.
[5] J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **106** (1924) 463.
[6] A. G. and M. G. EVANS, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 1400.
[7] A. G. EVANS, Trans. Faraday Soc. **42** (1946) 719.
[8] M. G. EVANS and E. WARHURST, Trans. Faraday Soc. **35** (1939) 593.

Ansatz von Born und Mayer ist zwar nach der Quantenmechanik theoretisch begründeter als der Potenz-Ansatz von Lennard-Jones, aber zu einfach, um bei größerer Annäherung der Teilchen der Wirklichkeit zu entsprechen, da die potentielle Energie mit abnehmendem Teilchenabstand schließlich gegen minus statt plus unendlich geht.

In neuerer Zeit haben Frost und Woodson ein Potential angegeben, das diesen Fehler beseitigt, dafür aber so kompliziert ist, daß es numerisch sinnvoll nur mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine angewendet wird[9]. Man könnte daran denken, das Morse-Potential für den nichtbindenden Zustand, wie es Sato[10] oder Keyes[11] angeben, zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen ungebundenen Teilchen heranzuziehen. Dieses Potential zeigt jedoch bei keinem Zentrenabstand eine Anziehung, so daß die Bedingung der Potentialkurvenmethode, nach welcher Bindungs- und Abstoßungskraft des Ausgangssystems einerseits wie des Endsystems andererseits für die Abstände im Übergangszustand dem Betrage nach gleich sind, nur für den unendlich weiten Zentrenabstand erfüllt werden kann[1].

Verwendet man das Abstoßungspotential nach Lennard-Jones, so verläuft die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen mit wachsender Annäherung zwar nicht nach plus unendlich, aber doch zu beliebig hohen Werten. Dieses Abstoßungspotential läßt sich in Verbindung mit den anziehenden Wechselwirkungsgliedern leicht handhaben, da die anziehenden Potentialterme ebenfalls Potenzfunktionen des Teilchenabstandes sind. Daß sich der Potentialverlauf nach Lennard-Jones in der Umgebung des Gleichgewichtsabstandes nicht befriedigend mit den Meßergebnissen deckt, hat für unsere Belange keine wesentliche Bedeutung, da es nicht darauf ankommt, das Potentialgebirge von Dreizentrenprozessen an allen Konfigurationspunkten genau zu beschreiben, sondern darauf, die potentielle Energie des Sattels, der den aktivierten Komplex verkörpert, möglichst richtig wiederzugeben.

Für den Potentialverlauf der Abstoßung ist im wesentlichen der Abstoßungsexponent verantwortlich, den wir — wie im dritten Teil besprochen — für jedes Zentrenpaar mit Hilfe der Beziehung bestimmen können, daß beim Abstand im Übergangskomplex des Austauschprozesses mit identischen Außenzentren (symmetrischer Prozeß) die Energie zur Aufweitung der Bindung der zur Annäherung im ungebundenen Zustand entspricht. Bei der Berechnung der Aktivierungs-

[9] A. A. Frost and J. H. Woodson, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2615.
[10] S. Sato, J. chem. Physics **23** (1955) 592.
[11] R. W. Keyes, Nature **182** (1958) 1071.

energie von Austauschprozessen kommt es aber nicht so sehr auf den wahren Wert des Abstoßungsexponenten an, weil die Aktivierungsenergie am absoluten Nullpunkt der Temperatur aus der Differenz der Aktivierungsenergie nach dem klassisch-korpuskularen Modell und der Entartungsenergie des Übergangszustandes gewonnen wird, die sich beide gleichsinnig mit dem Abstoßungsexponenten ändern. Mit steigendem Abstoßungsexponenten wächst die Abstoßungsenergie und damit der Abstand im Übergangszustand und die Energie zur Bindungsaufweitung. Andererseits wächst aber auch die Abstoßungskraft im Übergangskomplex und somit die Entartungsenergie. Da die theoretische Aktivierungsenergie vom Wert des Abstoßungsexponenten also relativ unabhängig ist, kann man die konsequente Potentialkurvenmethode in dieser Hinsicht als „selbstberichtigend" bezeichnen. Die Selbstberichtigung gilt nicht für die Abstandswerte. Trotzdem ändern sich die Abstände im aktivierten Komplex bei sinnvoller Variation des Abstoßungsexponenten maximal nur um einige hundertstel Ångström.

Unter Benutzung der Abstoßungsfunktion nach LENNARD-JONES gilt für die Wechselwirkungsenergie A ungebundener Teilchen allgemein in Abhängigkeit vom Abstand d:

$$A(d) = \sum_i (b_i/d_m^{n_i}) \, [(n_i/n) \, (d_m/d)^n - (d_m/d)^{n_i}]. \qquad (1)$$

In der Gleichung bedeutet n_i den Exponenten der Abstandsfunktion des i-ten Anziehungsgliedes und b_i die entsprechende Konstante, die einen Zahlenfaktor, die Elementarladung, das permanente Dipolmoment, die elektrische Polarisierbarkeit und die mittlere Ionisierungsenergie enthalten kann. (Der Index i bezieht sich nicht auf unterschiedliche Atompaare, sondern auf die verschiedenen Terme der Anziehung bei ein und demselben Zentrenpaar.) d_m ist der Gleichgewichts- oder Ruheabstand der ungebundenen Teilchen, dem das Minimum der Wechselwirkungsenergie A_m entspricht. n ist der Abstoßungsexponent.

Für das Minimum der Wechselwirkungsenergie erhält man aus Gl. (1) mit $d = d_m$ den folgenden Ausdruck:

$$A_m = \sum_i (b_i/d_m^{n_i}) \, [(n_i/n) - 1]. \qquad (2)$$

Durch Differentiation der Gl. (1) nach dem Teilchenabstand d erhält man die Beziehung für die Wechselwirkungskraft zwischen ungebundenen Teilchen.

$$\mathrm{d}A/\mathrm{d}d = \sum_i (n_i \cdot b_i/d_m^{n_i+1}) \, [(d_m/d)^{n_i+1} - (d_m/d)^{n+1}]. \qquad (3)$$

3. Wechselwirkung ungebundener Zentren

Wie wir aus dem ersten Abschnitt wissen, ist für die Wechselwirkung zwischen reagierenden Teilchen nur die Wechselwirkung zwischen jenen reagierenden Atomen maßgebend, die benachbart sind. Nach der Art der atomaren Zentren sind drei verschiedene Wechselwirkungen möglich. Entweder ist das atomare Zentrenpaar ungeladen, oder es ist auf einem der beiden reagierenden Atome eine Ladung lokalisiert, oder es handelt sich um ein Ionenpaar. Der letztgenannte Fall kommt bei Austauschprozessen allerdings selten vor (Substitution mit Alkalidampf[12]).

Ist das reagierende atomare Zentrenpaar ungeladen, so haben wir nur ein anziehendes Wechselwirkungsglied zu berücksichtigen: die elektrokinetische Energie nach London, die umgekehrt proportional der sechsten Potenz des Zentrenabstandes ist. Reagiert ein einatomiges Ion mit einem polarisierbaren Atom, so tritt zu dem genannten Wechselwirkungsterm ein zweiter hinzu: die Induktionsenergie, die umgekehrt proportional der vierten Potenz des Abstandes ist. Wenn zwei einatomige Ionen in Wechselwirkung treten (die grundsätzlich ungleichnamig geladen sind), hat man beide Ionen als polarisierbare Atome aufzufassen, so daß der Induktionsterm in zwei Glieder aufspaltet. In diesem Fall fügt sich noch als vierter Term die Coulomb-Energie an, die umgekehrt proportional der ersten Potenz des Abstandes ist.

An Stelle der allgemeinen Beziehung (1) haben wir für die drei möglichen Wechselwirkungsenergien A, ungeladenes Atom — ungeladenes Atom (a), atomares Ion — polarisierbares Atom (b) und polarisierbares Ion — polarisierbares Ion (c), in Abhängigkeit vom Atomabstand d die folgenden Ausdrücke zu schreiben:

$$A = [(d_m/d)^n \cdot 6/n - (d_m/d)^6] \cdot b_e/d_m{}^6 \tag{4a}$$

$$A = [(d_m/d)^n \cdot 6/n - (d_m/d)^6] \cdot b_e/d_m{}^6 + [(d_m/d)^n \cdot 4/n - (d_m/d)^4] \cdot b_p/d_m{}^4 \tag{4b}$$

$$A = [(d_m/d)^n \cdot 6/n - (d_m/d)^6] \cdot b_e/d_m{}^6 + [(d_m/d)^n \cdot 4/n - (d_m/d)^4] \cdot b_p/d_m{}^4 + [(d_m/d^n)/n - d_m/d] \cdot b_c/d_m. \tag{4c}$$

---

[12] H. v. Hartel und M. Polanyi, Z. physik. Chem. Abt. B **11** (1930) 97; G. Schay und H. v. Hartel, Z. physik. Chem. Abt. B **11** (1930) 291; J. L. Tuck and E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1501.

Die Proportionalitätsfaktoren b_e, b_p und b_c der einzelnen Wechselwirkungsglieder sind wie folgt definiert:

$$b_e = 3 \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot (I_1 + I_2)/8 \tag{5}$$

$$b_p = a_u \cdot (z \cdot e)^2/2 \quad \text{für} \quad \text{Fall (4b)} \tag{6}$$

$$b_p = (a_1 + a_2) \cdot (z \cdot e)^2/2 \quad \text{für} \quad \text{Fall (4c)}$$

$$b_c = -z_1 \cdot z_2 \cdot e^2. \tag{7}$$

In den Gln. (5) bis (7) bedeutet a die elektrische Polarisierbarkeit, I die Ionisierungsenergie der ersten Stufe, z die Ladungszahl und e die Elementarladung. Der Index u bezieht sich auf das ungeladene Atom.

Gl. (2), die sich auf das Minimum A_m der Wechselwirkungsenergie beim Ruheabstand d_m bezieht, können wir zu den folgenden Ausdrücken spezialisieren:

$$A_m = (6/n - 1)\, b_e/d_m^6 \tag{8a}$$

$$A_m = (6/n - 1)\, b_e/d_m^6 + (4/n - 1)\, b_p/d_m^4 \tag{8b}$$

$$A_m = (6/n - 1)\, b_e/d_m^6 + (4/n - 1)\, b_p/d_m^4 + (1/n - 1)\, b_c/d_m. \tag{8c}$$

Von Interesse ist auch der Abstand d_0, bei dem sich die atomaren Zentren so weit genähert haben, daß die potentielle Energie gerade wieder null wird. Durch Nullsetzen der Gl. (4) erhält man die nachstehenden Beziehungen. In den Fällen (b) und (c) läßt sich d_0 explizit nicht angeben.

$$d_0 = d_m (6/n)^{1/(n-6)} \tag{9a}$$

$$(d_0/d_m)^{n-6} \cdot b_e/d_m^2 + (d_0/d_m)^{n-4} \cdot b_p = (6 \cdot b_e/d_m^2 + 4 \cdot b_p)/n \tag{9b}$$

$$(d_0/d_m)^{n-6} \cdot b_e/d_m^5 + (d_0/d_m)^{n-4} \cdot b_p/d_m^3 - (d_0/d_m)^{n-1} \cdot b_c = (6 \cdot b_e/d_m^5 + 4 \cdot b_p/d_m^3 + b_c)/n. \tag{9c}$$

Die Wechselwirkungskraft $A' = \mathrm{d}A/\mathrm{d}d$ errechnet sich für die in der konsequenten Potentialkurvenmethode möglichen Fälle nicht nach der allgemeinen Gl. (3), sondern aus den folgenden Ausdrücken.

$$A' = [(d_m/d)^7 - (d_m/d)^{n+1}]\, 6 \cdot b_e/d_m{}^7 \tag{10a}$$

$$A' = [(d_m/d)^7 - (d_m/d)^{n+1}]\, 6 \cdot b_e/d_m{}^7 + [(d_m/d)^5 - (d_m/d)^{n+1}]\, 4 \cdot b_p/d_m{}^5 \tag{10b}$$

$$A' = [(d_m/d)^7 - (d_m/d)^{n+1}]\, 6 \cdot b_e/d_m{}^7 + [(d_m/d)^5 - (d_m/d)^{n+1}]\, 4 \cdot b_p/d_m{}^5 + [(d_m/d)^2 - (d_m/d)^{n+1}]\, b_c/d_m{}^2. \tag{10c}$$

Es sei hervorgehoben, daß die elektrokinetische Kraft neben der Induktionskraft gerade für Abstände, wie sie im aktivierten Komplex vorliegen, nicht zu vernachlässigen ist. Rechnet man die entsprechenden Terme der Wechselwirkungsenergie z. B. für die beiden Zentrenpaare Chloranion und gebundenes Wasserstoffatom sowie Jodanion und gebundenes Jodatom durch, so ergibt sich in beiden Fällen, daß sich für den Abstand im symmetrischen Übergangskomplex LONDONsche Energie und Induktionsenergie etwa gleichen. Dagegen ist zu beachten, daß für den Ablauf von Dreizentrenprozessen Dipolkräfte keine Rolle spielen.

Von den Größen, die in den Gln. (4) bis (10) auftreten, sind alle bis auf den Abstoßungsexponenten n und den Abstand d_m beim Minimum der Wechselwirkungsenergie bekannt. Wie man den Abstoßungsexponenten ermittelt, wurde bereits behandelt[1]. Im folgenden soll nun gezeigt werden, wie man zu dem Gleichgewichtsabstand d_m gelangt.

4. Ruheabstand ungebundener Zentren

Der Ruhe- oder Gleichgewichtsabstand $d_m(X, Y)$ nicht kovalent gebundener atomarer Zentren, bei dem die Wechselwirkungsenergie $A(XY)$ ihr Minimum $A_m(XY)$ besitzt (siehe Abb. 1), ist direkt nicht zugänglich. Aus dem Nullpunktsvolumen von Flüssigkeiten und den Gitterabständen in Festkörpern wäre $d_m(X, Y)$ bestimmbar, wenn nicht der Einfluß der Umgebung die Abstände vergrößerte. Deswegen kann man nur Messungen im Gaszustand heranziehen, um $d_m(X, Y)$ über den Umweg aus dem kleineren Zentrenabstand $d_T(X, Y)$ bei der Gastemperatur T zu ermitteln, bis auf den sich stoßende Teilchen

unter Deformation gegen die Abstoßungskraft auf Grund der mittleren thermischen Energie nähern können (siehe Abb. 1). Unmittelbar aus Messungen erhält man aber Abstandswerte $d_T(X, Y)$ nur für Zentrenpaare aus entgegengesetzt geladenen Ionen (Elektronenbeugungsmethode). In allen anderen Fällen, wie z. B. für Zentrenpaare aus Ion und gebundenem Atom oder freiem und gebundenem Atom, ist man gezwungen, den Zentrenabstand aus den Wirkungsradien der beiden reagierenden Atome zusammenzusetzen.

$$d_m(X, Y) = r_m(X) + r_m(Y). \tag{11}$$

Die Wirkungsradien $r_m(X)$ wieder lassen sich nur aus Daten über die Teilchengröße im Gaszustand bei der Wechselwirkung mit gleichen

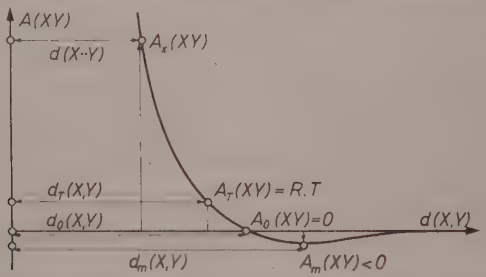


Abb. 1. Charakteristische Werte (m, o, T, x) des Abstandes d und der Wechselwirkungsenergie A eines Paares XY ungebundener Zentren (,)

Teilchen (reine Gase) gewinnen. Über diese Näherung hat BRIEGLEB diskutiert[13]. Für unsere Zwecke ist diese Näherung sicher hinreichend, weil der gesuchte Abstand $d(X..Y)$ im Übergangskomplex erst nach Einschalten des speziellen Wechselwirkungspotentials $A(XY)$ aus dem viel größeren Abstand $d_m(X, Y)$ erhalten wird (siehe Abb. 1).

Da man die Wirkungsradien aus der Wechselwirkung gleicher Teilchen gewinnt, ergibt sich in dieser Näherung, daß die Wirkungsradien freier Atome oder der Atome mit einsamem Elektron in Radikalen $r_m(^{\cdot}X)$ ihren kovalenten Bindungsradien $r_b(X)$ in gleichatomigen Bindungen entsprechen.

$$r_m(^{\cdot}X) \equiv r_b(X) = d_m(X - X)/2. \tag{12}$$

Diese Konsequenz aus der Definition der Wirkungsradien ist weniger verwunderlich, wenn man folgendes bedenkt. Die Wirkungsradien

[13] G. BRIEGLEB, Fortschr. chem. Forsch. **1** (1950) 642.

freier Atome sind der Messung nicht zugänglich, wodurch man eine gewisse Freiheit gewinnt, einen homogenen Satz solcher Radien aufzustellen. Ferner muß man aus dem Verhalten unabgesättigter Atome auf eine große Weichheit ihrer Atomhüllen schließen. Es wird auch ein verminderter Gleichgewichtsabstand $d_m(X, Y)$ durch einen erhöhten Abstoßungsexponenten n im Abstoßungspotential $A(XY)$ ausgeglichen, da die Energie- und Kraftbeziehung des Modells den Abstand $d(X\,..\,Y)$ im Übergangskomplex festlegt.

Um die Einführung eines Satzes kovalenter Bindungsradien $r_b(X)$ hat sich besonders PAULING bemüht[14]. Nach den neuesten Werten der Bindungsabstände in Einfachbindungen, wie man sie im „LANDOLT-BÖRNSTEIN" findet[15], habe ich die in Tab. 1 zusammengestellten Bindungsradien gemittelt. Die Werte sind praktisch unabhängig vom Bindungspartner — mit Ausnahme des Wasserstoff- und Fluoratoms — und von der Umgebung des Moleküls — falls nicht Mehrfachbindungen benachbart sind. Neuerdings gibt ZEIL für die starke Veränderlichkeit des kovalenten Radius bei Wasserstoff das Fehlen einer Elektronenhülle an, wodurch der Bindungsradius von der Hybridisierung des Bindungspartners abhängt[16].

Tabelle 1. *Kovalente Radien $r_b(X)$ von Einfachbindungen* (in Å)

H_H	0,37			H_C	0,33	H_N	0,31	H_O	0,30	H_X	0,28
Li	1,27	*B*	0,82	*C*	0,77	*N*	0,71	*O*	0,69	*F*	0,67
Na	1,53	*Al*	1,20	*Si*	1,16	*P*	1,10	*S*	1,03	*Cl*	0,99
K	1,86	*Ti*	1,25	*Ge*	1,22	*As*	1,21	*Se*	1,18	*Br*	1,14
Rb	1,97			*Sn*	1,40	*Sb*	1,38	*Te*	1,34	*J*	1,33
Cs	2,11	*Hg*	1,55	*Pb*	1,50						

Die benötigten Wirkungsradien für Kationen $r_k(X)$ und Anionen $r_a(X)$ sind aus den Abständen von Ionenpaaren im Gaszustand nach der Elektronenbeugungsmethode zugänglich, worauf erstmals BAUGHAN und POLANYI 1941 hingewiesen haben[17].

Um aus den Abständen die Ionenradien zu ermitteln, ist ein Radius so festzulegen, daß die Abweichungen der aus den Radien gebildeten Abstände von den gemessenen minimal werden. Ganz ähnlich wie die Abstände in kovalenten

[14] L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, übersetzt von H. NOLLER. Verlag Chemie 1961.

[15] G. JOOS und A. SAUER, „LANDOLT-BÖRNSTEIN" 6. Auflage, Band 1/III, S. 3ff.

[16] W. ZEIL, Angew. Chem. **73** (1961) 171.

[17] E. C. BAUGHAN and M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 648.

Bindungen vergrößern sich die in Ionenpaaren nur geringfügig mit der Temperatur, so daß die aus den Abständen bei höherer Temperatur gewonnenen Ionenradien für das Potentialminimum gelten können. Nach den Angaben im „LANDOLT-BÖRNSTEIN" über die Abstände in Ionenpaaren wurden die Ionenradien neu berechnet[18]. Man findet sie in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. *Ionenradien im Gaszustand*

$r_k(X)$ [Å]	Na^+	0,92	K^+	1,22	Rb^+	1,31	Cs^+	1,44
$r_a(X)$ [Å]			Cl^-	1,59	Br^-	1,72	J^-	1,98

Die Wirkungsradien $r_m(-X)$ kovalent gebundener Atome nach außen hin, oder wie sie kürzlich NOLLER treffend bezeichnet[14], Berührungsradien, werden nach MAGAT durch die Kalottenradien angenähert[19], die man aus den Molekülradien $r_m(M)$ konstruieren kann. Die Molekülradien wieder muß man, um den vergrößernden Einfluß der Umgebung in kondensierter Phase auszuschalten, aus Volumengrößen im Gaszustand schöpfen, die sich dann nicht mehr auf das Minimum der Wechselwirkungsenergie beziehen.

Nach STUART erhält man aus dem zweiten Virialkoeffizienten Molekülradien $r_0(M)$, die dem Abstand entsprechen, bis auf den sich zwei gleiche Moleküle ohne Energieaufwand nähern können[20]. Nach HIRSCHFELDER und Mitarbeitern gelangt man auch von Messungen der inneren Reibung zu $r_0(M)$-Werten[21]. Dabei stellen die nach SUTHERLAND auf unendlich hohe Temperatur extrapolierten Radien Werte dar, die für zentralen Stoß bei mittleren Temperaturen gelten. Mit Hilfe eines $(1/r^{12}-1/r^6)$-Potentials erhält man dann $r_0(M)$-Werte, die mit den aus dem zweiten Virialkoeffizienten gewonnenen gut übereinstimmen. Die zuverlässig bekannten Molekülradien für energielose Annäherung, die sich aus Messungen der inneren Reibung und des zweiten Virialkoeffizienten ergeben, seien aus dem „LANDOLT-BÖRNSTEIN" in Tab. 3 aufgeführt[22].

Der Übergang vom Molekülradius bei energieloser Annäherung, $r_0(M)$, zu dem beim energetischen Minimum der Wechselwirkung mit einem gleichen Molekül, $r_m(M)$, läßt sich allgemein mit Hilfe des Potentials nach Gl. (1) vollziehen.

$$\sum_i [(d_m/d_0)^{n-n_i} \cdot n_i/n - 1] \cdot b_i/d_0^{n_i} = 0. \qquad (13)$$

[18] „LANDOLT-BÖRNSTEIN", 6. Auflage, Band 1/II, S. 9.

[19] M. MAGAT, Z. physik. Chem. **16** (1932) 1.

[20] H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls. Springer-Verlag 1952, S. 88.

[21] J. O. HIRSCHFELDER, R. B. BIRD and E. L. SPOTZ, J. chem. Physics **16** (1948) 968.

[22] E.U. FRANCK, „LANDOLT-BÖRNSTEIN", 6. Auflage, Band 1/I, S. 369–372.

Tabelle 3

$r_0(M)$ [Å]	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	J_2	HCl
Innere Reibung	1,48	1,81	2,06	2,24	2,49	1,66
Virialkoeffizient	1,46					
$r_0(M)$ [Å]	CH_4	SiH_4	AsH_3	CH_2Cl_2	$CHCl_3$	C_2H_6
Innere Reibung	1,91	2,08	2,03	2,38	2,72	2,21
Virialkoeffizient	1,90					

Die Bedeutung der Symbole ist bei Gl. (1) erläutert. Gl. (13) ist für d_m explizit nicht lösbar. Man kann aber eine obere und eine untere Grenze angeben, zwischen denen d_m reell ist. Für diese Grenzen folgt aus Gl. (13) allgemein der Ausdruck:

$$d_m/d_0 = (n/n_i)^{1/(n-n_i)}. \tag{14}$$

Da sich der Abstand auf ein Paar gleicher Moleküle bezieht, kann man an Stelle des Abstandsverhältnisses genau so gut das Radienverhältnis r_m/r_0 schreiben. Die obere Grenze richtet sich nach dem Glied mit dem kleinsten Exponenten n_i. Für die untere Grenze gilt immer $n_i = 6$. Der Abstoßungsexponent kann empirisch in den Grenzen $6 < n < 12$ angegeben werden. Daraus folgt dann die Abhängigkeit des Quotienten r_m/r_0 von der Art der Wechselwirkung, wie sie in Tab. 4 angeführt ist. Ohne auf die Art der Wechselwirkung einzugehen, findet Stuart für r_m/r_0 den Wert 1,13[23].

Tabelle 4. *Radienverhältnis r_m/r_0 in Abhängigkeit von den Stoßpartnern*

Stoßpartner	Ionen	Dipolmoleküle	unpolare Moleküle
r_m/r_0	1,29 ± 0,04	1,21 ± 0,04	1,15 ± 0,03

Die so (für die in Tab. 3 angeführten Moleküle) berechneten Radien, wie sie dem Ruheabstand zwischen gleichen Molekülen ohne Mediumeinfluß entsprechen, sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. *Molekülradien $r_m(M)$ für das Potentialminimum zwischen gleichen Molekülen in* Å

H_2	1,64	F_2	2,08	Cl_2	2,37	Br_2	2,58	J_2 2,86
ClH	2,07	CH_4	2,13	SiH_4	2,39	AsH_3	2,37	
CH_2Cl_2	2,78	$CHCl_3$	3,18	C_2H_6	2,42			

[23] H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, 1952, S. 88, Fußnote 5.

Um die Berührungsradien $r_m(-X)$ beim Minimum der Wechselwirkungsenergie gemäß dem MAGATschen Kalottenmodell bestimmen zu können, ist noch die Kenntnis der Bindungsabstände $d_m(X-Y)$ erforderlich. Diese sind für die betrachteten Moleküle in Tab. 6 aufgeführt, wie sie JOOS und SAUR im „LANDOLT-BÖRNSTEIN" kritisch zusammengestellt haben[15]. Bei mehr als einem Chloratom an einem Kohlenstoffatom versagt die MAGATsche Methode, weil die Wirkungssphären der Chloratome an der Bindungsbasis einander durchdringen, worauf bereits STUART hingewiesen hat[24].

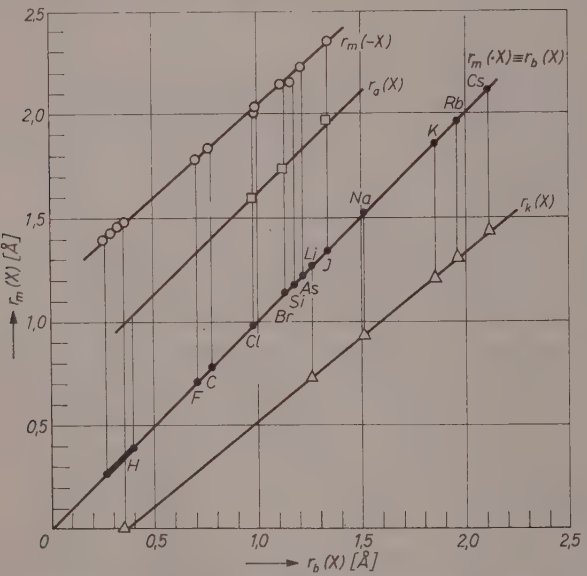


Abb. 2. Wirkungsradien $r_m(X)$ beim Potentialminimum von Kationen $r_k(X)$, Anionen $r_a(X)$, Atomen mit unpaarem Elektron $r_m(\cdot X)$ und gebundenen Atomen $r_m(-X)$ als Funktion des kovalenten Radius $r_b(X)$ in Einfachbindungen

Die auf die geschilderte Weise aus verschiedenen Molekülen ermittelten Berührungsradien $r_m(-X)$ beim Potentialminimum, die in Tab. 6 wiedergegeben sind, stimmen zufriedenstellend überein. Nur der Wirkungsradius des Wasserstoffatoms hängt merklich vom Bindungspartner ab.

PAULING hat zuerst darauf hingewiesen, daß die Wirkungsradien in Beziehung zu den kovalenten Bindungsradien stehen[14]. Er findet, daß erstere um einen konstanten Betrag größer als letztere sind, was in grober Näherung gelten kann. Sein Betrag von 0,8 Å, der sich auf

[24] H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, 1952, S. 101.

Tabelle 6. *Kalottenradien $r_m(-X)$ beim Potentialminimum in Å*

XY_i	HH	FF	$ClCl$	$BrBr$	JJ	ClH	CH_4	SiH_4	AsH_3
$d_m(X-Y)$	0,74	1,42	1,98	2,28	2,66	1,28	1,09	1,53	1,52
$r_m(-X)$	1,47	1,79	1,99	2,15	2,37	2,01	1,83	2,14	2,23
$r_m(-Y)$						1,41	1,44	1,45	1,43

die Berührungsradien $r_m(-X)$ beim Potentialminimum bezieht, ist aber merklich zu klein. Ebenso hat sich die von Rees angegebene quadratische Beziehung zwischen beiden Größen an der Erfahrung nicht bestätigt[25]. Wir finden, daß lineare Funktionen zwischen den verschiedenen Arten von Wirkungsradien einerseits und den kovalenten Bindungsradien andererseits bestehen, wie es Abb. 2 zeigt. Bemerkenswert ist, daß sich die vom Bindungspartner abhängigen Wirkungsradien des Wasserstoffatoms zwanglos in die lineare Beziehung einordnen und der Wirkungsradius des Protons richtig zu null wiedergegeben wird. Auf Grund der gefundenen Linearität lassen sich unbekannte Wirkungsradien inter- und extrapolieren, wie z. B. der des Hydridions.

5. Gang der Berechnung

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie eines unsymmetrischen Dreizentrenprozesses der Art

$$Z + X{-}Y = Z{-}X + Y$$

müssen wir die beiden Abstoßungspotentiale $A(XY)$ und $A(XZ)$ festlegen [siehe die Ausdrücke in Gl. (4)]. Diese gewinnt man aus der Berechnung der beiden zugeordneten symmetrischen Prozesse:

$$Y + X{-}Y = Y{-}X + Y \text{ und } Z + X{-}Z = Z{-}X + Z.$$

Bei diesen Prozessen sind die Abstoßungsexponenten $n(XY)$ bzw. $n(XZ)$ der gefragten Abstoßungspotentiale und die Zentrenabstände im aktivierten Komplex $d(X\,..\,Y)$ bzw. $d(X\,..\,Z)$ unbekannt. Zur Lösung benützt man für beide symmetrischen Prozesse die Kraftbeziehung des Modells und die Energiebeziehung aus der Temperaturabhängigkeit der theoretischen Aktivierungsenergie.

$$B(X\,..\,Y) - N(XY) = A(X\,..\,Y)$$

$$\text{bzw. } B(X\,..\,Z) - N(XZ) = A(X\,..\,Z) \qquad (15)$$

$$B'(X\,..\,Y) = -A'(X\,..\,Y) \text{ bzw. } B'(X\,..\,Z) = -A'(X\,..\,Z). \qquad (16)$$

[25] A. L. Rees, J. chem. Physics **16** (1948) 995.

Die Bindungsenergie B und ihre Ableitung nach dem Zentrenabstand B' wird durch das bekannte MORSE-Potential ausgedrückt. Die zu berücksichtigende Nullpunktsenergie N der Bindungen $X-Y$ bzw. $X-Z$ ergibt sich aus der Wellenzahl $\bar{\nu}$ der Grundschwingung und deren Anharmonizitätskorrektur $\bar{\nu}_a$ nach der folgenden Gleichung:

$$N = 0{,}00143 \cdot (\bar{\nu} - \bar{\nu}_a/2). \tag{17}$$

Der Zahlenfaktor gilt für N in kcal/Mol, wenn die Schwingungszahlen $\bar{\nu}$ und $\bar{\nu}_a$ in 1/cm eingesetzt werden. Mit Hilfe der nunmehr festgelegten Abstoßungspotentiale $A(XY)$ und $A(XZ)$ lassen sich die beiden Zentrenabstände $d(X\,..\,Y)$ und $d(X\,..\,Z)$ im Übergangskomplex $Z\,..\,X\,..\,Y$ des unsymmetrischen Prozesses bestimmen. Dazu dienen die Beziehung über die Energiegleichheit auf der Schnittkurve zwischen Ausgangs- und Endsystem und die Kraftgleichung des Modells.

$$B(XY) - A(XY) = B(XZ) - A(XZ) \tag{18}$$

$$B'(X\,..\,Y) = -A'(X\,..\,Z) \text{ oder } B'(X\,..\,Z) = -A'(X\,..\,Y). \tag{19}$$

Gl. (18) gibt dabei die Koordinaten der Schnittkurve, also die eine Koordinate als Funktion der anderen, während Gl. (19) das Minimum dieser Schnittkurve und damit die Koordinaten $d(X\,..\,Y)$ und $d(X\,..\,Z)$ des Übergangszustandes festlegt. Die Lösung dieses Gleichungssystems erfolgt am besten auf graphischem Wege. Dabei legt man zweckmäßigerweise das Nullniveau der potentiellen Energie V in den völlig dissoziierten Zustand Z, X, Y. Die potentielle Energie $V(Z\,..\,X\,..\,Y)$ des Minimums der Schnittkurve von Ausgangs- und Endsystem und damit des Sattelpunktes ohne Berücksichtigung der Entartungsenergie $E_r(ZXY)$ und der Nullpunktsenergie $N(ZXY)$ ergibt sich im Modell der Dreizentrenprozesse nach dem folgenden Ausdruck:

$$V(Z\,..\,X\,..\,Y) = B(X\,..\,Y) + A(X\,..\,Z) = B(X\,..\,Z) + A(X\,..\,Y). \tag{20}$$

Die Nullpunktsenergie der reagierenden Zentren im Übergangszustand wird im Modell der drei linear angeordneten Zentren lediglich durch die symmetrische Valenzschwingung dieser drei Zentren bedingt. Die Berücksichtigung der entarteten Deformationsschwingung der drei reagierenden Zentren brächte sowieso nur eine Korrektur der Null-

punktsenergie des Übergangszustandes, die eine Korrektur der Aktivierungsenergie bildet.

$$N(ZXY) = 0{,}110 \cdot [\Delta V(ZXY)/m(ZXY)]^{1/3}/\Delta d(XY_i). \qquad (21)$$

ΔV bedeutet die Erhöhung der potentiellen Energie über den Sattelpunkt für eine kleine symmetrische Auslenkung der Außenzentren Z und Y. $\Delta d(XY_i)$ stellt die Projektion dieser Auslenkung auf die vertauschbaren Koordinaten $d(XY)$ und $d(XZ)$ dar. Der Zahlenfaktor gilt für N in kcal/Mol, wenn ΔV in derselben Maßeinheit, die reduzierte Masse $m(ZXY)$ des aktivierten Komplexes in g/Mol und die Abstandsgröße Δd in Å eingesetzt werden. Mit Hilfe der Dissoziationsenergien $D(XY)$ und $D(XZ)$, die ja die Energie des Ausgangs- und Endzustandes festlegen, und unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergie des Übergangszustandes gelangt man dann zur „klassischen" Aktivierungsenergie nach der Potentialkurvenmethode $E_k(Z, XY)$ bzw. $E_k(Y, XZ)$ des Hin- und Rückprozesses.

$$E_k(Z, XY) = D(XY) + V(Z \ldots X \ldots Y) + N(ZXY) \qquad (22a)$$

$$E_k(Y, XZ) = D(XZ) + V(Z \ldots X \ldots Y) + N(ZXY). \qquad (22b)$$

Um die Entartungsenergie $E_k(ZXY)$ des aktivierten Komplexes bestimmen zu können, muß man zuerst den Wahrscheinlichkeitsfaktor F für den Sattelübergang ermitteln. Das geschieht wieder mit Hilfe der beiden zugeordneten symmetrischen Prozesse. Zugrunde liegt dabei die Beziehung, daß die theoretischen Aktivierungsenergien $E_0(Y_iXY_i)$ aller symmetrischen Austauschprozesse mit gleichem Innenzentrum X identisch sind (siehe Teil III[1]).

$$F = \Delta E_k(Y_iXY_i)/\Lambda\,[2 \cdot K(X \ldots Y_i)/m(XY_{i2})^{1/2}]^{1/3}. \qquad (23)$$

In unserem Fall bezieht sich der Index i auf die reagierenden Zentren Y und Z. K bezeichnet die Wechselwirkungskraft, die für die Koordinaten $d(X \ldots Y_i)$ symmetrischer Übergangskomplexe vom Valenzzustand unabhängig ist ($B' = -A'$). m bedeutet wieder die reduzierte Masse des aktivierten Komplexes. Die Entartungsenergie des unsymmetrischen Übergangskomplexes errechnet sich aus der folgenden Gleichung:

$$E_r(ZXY) = F \cdot [|B'(X \ldots Y_i) - A'(X \ldots Y_i)|/m(ZXY)^{1/2}]^{1/3}. \qquad (24)$$

Bezüglich der Kräfte im aktivierten Komplex sind die Koordinaten $d(XY)$ und $d(XZ)$ vertauschbar. Der Ausdruck für die (theoretische)

Aktivierungsenergie $E_0(Z, XY)$ eines unsymmetrischen Dreizentrenprozesses am absoluten Nullpunkt der Temperatur und seines Rückprozesses $E_0(Y, XZ)$ lautet schließlich:

$$E_0(Z, XY) = E_k(Z, XY) - E_r(ZXY) \tag{25a}$$

$$E_0(Y, XZ) = E_k(Y, XZ) - E_r(ZXY). \tag{25b}$$

Die Nullpunktsenergie $N(XY)$ bzw. $N(XZ)$ der zu lösenden Bindung tritt in den Gleichungen für unsymmetrische Austauschprozesse nicht auf, weil sie bereits in der Dissoziationsenergie $D(XY)$ bzw. $D(XZ)$ berücksichtigt ist.

Eine vorläufig letzte Abhandlung soll die Anwendung der konsequenten Potentialkurvenmethode nach dem klassisch-korpuskularen Modell auf die Berechnung des Übergangszustandes der Austauschprozesse an Wasserstoff, Halogenwasserstoffen, Halogenen und Methan bringen.

Herrn Privatdozenten Dr. H. NOLLER, München, danke ich wieder aufrichtig für anregende Diskussionen und die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 279–283 (1961)

Kurze Mitteilung

Berechnete Aktivierungsenergien der Prozesse $J + H_2 \rightleftharpoons JH + H$, $Br + H_2 \rightleftharpoons BrH + H$, $Cl + H_2 \rightleftharpoons ClH + H$, $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3H + H$, $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$, $CH_3 + HCH_3 \rightleftharpoons CH_3H + CH_3$, $H + CH_3H \rightleftharpoons HCH_3 + H$, $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$, $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$, $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$

(Eingegangen am 30. September 1961)

Das klassisch-korpuskulare Modell der konsequenten Potentialkurvenmethode zur Berechnung der Aktivierungsenergie von Austauschprozessen, wie es in den Teilen III[1] und IV[2] der Abhandlung über dieses Thema dargelegt wurde, ist auf folgende, einfache Atom- und Radikalreaktionen im Gasraum angewandt worden: $J + H_2 \rightleftharpoons JH + H$, $Br + H_2 \rightleftharpoons BrH + H$, $Cl + H_2 \rightleftharpoons ClH + H$, $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3H + H$, $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$, $CH_3 + HCH_3 \rightleftharpoons CH_3H + CH_3$, $H + CH_3H \rightleftharpoons HCH_3 + H$, $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$, $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$, $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$.

Zur Bestimmung der Potentialkurven für die in Wechselwirkung tretenden Zentrenpaare XY benötigt man die Daten über die Atommasse, die Dissoziationsenergie $D(XY)$, die Wellenzahl der Valenzschwingung $\bar{\nu}(XY)$ und deren Anharmonizität $\bar{\nu}_a(XY)$, die Ionisierungsenergie der ersten Stufe $I(X)$ bzw. $I(Y)$, die Atompolarisierbarkeit $a(X)$ bzw. $a(Y)$, den kovalenten Bindungsradius $r_b(X)$ bzw. $r_b(Y)$ und den Berührungsradius beim Potentialminimum $r_m(-X)$ bzw. $r_m(-Y)$. Der Radius $r_m(.X)$ bzw. $r_m(.Y)$ von Atomen mit einsamem Elektron ist in Näherung[2] r_b gleich.

Der Kalotten- oder Berührungsradius $r_m(-X)$ beim Potentialminimum ist in[2] (Tab. 6) angegeben, ebenso r_b (Tab. 1). Die Werte für D, $\bar{\nu}$, $\bar{\nu}_a$ und I sind dem „Landolt-Börnstein", 6. Auflage, Band I, entnommen. Diese findet man nebst a in Tab. 1 zusammengestellt.

[1] W. Kleinpaul, Z. physik. Chem. Neue Folge **29** (1961) 201.

[2] W. Kleinpaul, Z. physik. Chem. Neue Folge **30** (1961) im Druck.

Tabelle 1

Zentrenpaar XY	$D(XY)$ [kcal/Mol]	$\bar{\nu}(XY)$ [cm^{-1}]	$\bar{\nu}_a(XY)$ [cm^{-1}]	$I(Y)$ [eV]	$a(Y)$ [Å^3]
HH	103,22	4390	114	13,59	0,66±0,1
ClCl	57,19	564,9	4,0	12,90	3,8
BrBr	45,44	324,26	1,145	11,30	5,3
JJ	35,55	214,26	0,592	10,44	8,3
CH_3CH_3	85	1010	8,42	11,27	1,72
HCl	102,1	2989	52	—	—
HBr	85,9	2649,67	45,21	—	—
HJ	70,6	2309,53	39,73	—	—
HCH_3	105±3	3034	60	—	—

Die elektrische Polarisierbarkeit a von Atomen wurde wie folgt gewonnen: Aus den mittleren Polarisierbarkeiten verschiedener Moleküle wurden subtraktiv gemittelte Atominkremente gebildet. Dieser homogene Satz wurde dann auf den einzigen gemessenen, hier in Frage kommenden Wert für das Wasserstoffatom[3] bezogen.

Bei der Berechnung der angegebenen Austauschprozesse nach der erwähnten Methode[2] zeigt es sich, daß die Näherung für die Wechselwirkung ungebundener Zentren in Gestalt des LENNARD-JONES-Potentials gerade ausreichend ist, um die Werte für die Energie am

[3] „LANDOLT-BÖRNSTEIN", 6. Auflage, Band I/1, S. 401.

[4] Absolut bis 30% unsicher.

[5] Halbempirisch berechnet zu 37 kcal/Mol von E. GORIN, W. KAUZMANN, J. WALTER and H. EYRING, J. chem. Physics **7** (1939) 633; quantenmechanisch berechnet zu 75.3 kcal/Mol von H. HARTMANN, F. GREIN und R. ZETTLER-THIELER, Z. physik. Chem. Neue Folge **23** (1960) 139.

[6] Berechnet nach $E_0 = E_\varrho + 0.00298 \cdot \bar{T}$ (außer Prozeß 1, 2, 12, 14 und 16).

[7] Aus ΔH und E_0 des Rückprozesses.

[8] J. H. SULLIVAN, J. chem. Physics **30** (1959) 1292.

[9] M. BODENSTEIN und S. C. LIND, Z. physik. Chem. **57** (1907) 168.

[10] D. BRITTON and N. DAVIDSON, J. chem. Physics **23** (1955) 2461.

[11] A. LEVY, J. physic. Chem. **62** (1958) 570.

[12] W. H. RODEBUSH and W. C. KLINGELHÖFER, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 130.

[13] P. G. ASHMORE and J. CHANMUGAM, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 254.

[14] H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physik. Chem. Abt. B **11** (1930) 97.

[15] H. S. TAYLOR and C. ROSENBLUM, J. chem. Physics **6** (1938) 119.

[16] R. D. ANDERSON, S. DAVISON and M. BURTON, Discuss. Faraday Soc. **10** (1951) 136.

[17] H. GESSER and E. W. R. STEACIE, Canad. J. Chem. **34** (1956) 113.

Tabelle 2

Nr.	Austauschprozeß $X + YZ$	ΔH [kcal/Mol]	$\overline{E}_0$ [kcal/Mol] berechnet[4]	gemessen[6]	Eg [kcal/Mol]	$\overline{T}$ [°K]
1	$J + H_2$	+ 32,6	32,6	33,4	33,4 ± 0,4	672[8]
2	$Br + H_2$	+ 17,3	17,4	17,9 ± 0,6	17,7	556[9]
					18,8	550[10]
					17,3	1035[11]
3	$Cl + H_2$	+ 1,1	9,7	7,2	6,1 ± 1	285[12]
					5,5	649[13]
4	$CH_3 + H_2$	− 1,8	7,3	11,4 ± 1,5	6,7 ± 0,4	642[14]
					11 ± 2	458[15]
					12,1	423[16]
					10,2 ± 0,5	357[17]
5	$H + H_2$	0	8,5 ± 0,5	8,1	6,7 ± 0,3	328[18]
					5,5 ± 0,8	973[19]
6	$CH_3 + HCH_3$	0	8,5 ± 0,5	14	14,3 ± 0,3	548[20]
					10[21]	—
7	$H + HCH_3$	+ 1,8	9,1	9	10,9[22]	—
					4,5	404[23]
8	$H + HCl$	− 1,1	8,6	6,1[7]		
9	$H + HBr$	− 17,3	0,1	0,6[7]		
10	$H + HJ$	− 32,6	0	0,8[7]		
11	$H + CH_3H$	0	16,5[5]			
	$D + CH_3H$	—	—	12,6	11,7	296[24]
12	$H + Cl_2$	− 44,9	0	1,5	1[25]	—
					2,0	2350[26]
13	$Cl + ClH$	+ 44,9	44,9	46,4[7]		
14	$H + Br_2$	− 40,5	0	—	1[25]	
15	$Br + BrH$	+ 40,5	40,5	41,5[7]		
16	$H + J_2$	− 35,0	0	0	0 ± 0,5	702[8]
17	$J + JH$	+ 35,0	35,0[7]	35,0		

[18] K. H. Geib und P. Harteck, Z. physik. Chem. Bodensteinband (1931) 849.

[19] A. and L. Farkas, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **152** (1935) 124.

[20] F. S. Dainton, K. J. Ivin and F. Wilkinson, Trans. Faraday Soc. **55** (1959) 929.

[21] Z. C. Szabó, Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1961, S. 48.

[22] E. W. R. Steacie, B. de B. Darwent and W. R. Trost, Discuss. Faraday Soc. **2** (1947) 80.

[23] M. R. Berlie and D. J. Le Roy, Canad. J. Chem. **32** (1954) 650.

[24] Zum Vergleich von E. W. R. Steacie and N. W. F. Phillips, J. chem. Physics **4** (1936) 461.

[25] K. H. Geib, Ergebn. exakt. Naturwiss. **15** (1936) 44.

[26] H. Martin, H. Harnisch und M. Pohl, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 645.

klassischen Sattelpunkt und die Kräfte im Übergangszustand hinreichend genau bestimmen zu können.

Der Mittelwert $\bar{F}$ des Wahrscheinlichkeitsfaktors für den Sattelübergang $X \ldots H \ldots X$ (siehe Teil IV[2], Gl. 23) wurde nach der Beziehung $\bar{F} = \Sigma \Delta \sqrt{\ } \cdot F / \Sigma \Delta \sqrt{\ } = \Sigma \Delta E_k / \Sigma \Delta \sqrt{\ }$ bestimmt, um größeres Gewicht 1. dem Wurzelausdruck (weil dieser die reduzierte Masse enthält und darum genauer angebbar ist als die potentielle Energie des Sattels) und 2. den größeren Differenzen zukommen zu lassen ($\sqrt{\ }$ steht hier für $\sqrt{\ldots\ldots}$). Da bei den unsymmetrischen Austauschprozessen mit einem Wasserstoffatom als innerem Zentrum nur solche behandelt werden, die außerdem noch ein weiteres Wasserstoffatom als reagierendes Zentrum besitzen, wurde der Mittelwert $\bar{E}_0$ der theoretischen Aktivierungsenergie der zugehörigen symmetrischen Prozesse nach der Beziehung $\bar{E}_0 = \Sigma\,[E_0(HHH) + E_0(XHX)]/2 \cdot n$ bestimmt. Ferner ist bei den berechneten Werten der Aktivierungsenergie berücksichtigt, daß der Sattelpunkt wohl negative Werte gegenüber einem Ausgangszustand annehmen kann, die Aktivierungsenergie aber nur null sein kann oder für den Rückprozeß dem Betrage nach der Reaktionsenthalpie entspricht.

Die sich aus der Berechnung ergebenden Werte für die theoretische Aktivierungsenergie E_0 am absoluten Nullpunkt der Temperatur sind in der 4. Spalte der Tab. 2 den gemessenen Werten in der 5. Spalte gegenübergestellt. Dabei sind letztere meist Mittelwerte aus den Ergebnissen mehrerer Forschergruppen (6. und 7. Spalte)[27].

Im Mittelpunkt der ersten 10 Prozesse stehen die beiden symmetrischen Prozesse 5 und 6, die dieselbe Aktivierungsenergie besitzen. Gegen Prozeß 1 einerseits und Prozeß 10 andererseits nimmt die Reaktionsenthalpie (3. Spalte) von null dem Betrage nach zu. Dazu wächst die Aktivierungsenergie vom Wert der symmetrischen Prozesse gegen Prozeß 1 auf den Wert der Reaktionsenthalpie und nimmt gegen Prozeß 10 hin auf null ab. Dies wird bereits bei den beiden Prozessen, die ein Bromatom enthalten (Prozeß 2 und 9), erreicht[1]. Darum ist bei den Prozessen 1 und 2 keine Umrechnung der gemessenen Aktivierungsenergien bei der mittleren Reaktionstemperatur $\bar{T}$ auf den absoluten Nullpunkt erforderlich[6]. Ähnliche Überlegungen gelten für die Prozesse 12, 14 und 16.

---

[27] Zur Problematik gemessener Werte siehe auch: H. J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1938; E. Cremer und M. Pahl, Kinetik der Gasreaktionen, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1961.

Vergleicht man berechnete und gemessene Werte, so fällt auf, daß die berechnete Aktivierungsenergie der Prozesse 4 und 7 vertauscht erscheint. Dies liegt daran, daß der neueste Wert für die Bindungsenergie $H—CH_3$ aus dem „LANDOLT-BÖRNSTEIN“ (siehe Tab. 1) zu hoch ist. Die kinetischen Untersuchungen weisen darauf hin, daß dieser Wert merklich kleiner als die Bindungsenergie im Wasserstoffmolekül sein muß[28].

Prozeß 11 ist der Messung direkt nicht zugänglich, wohl aber mittels Deuteriumatomen. Er wurde auch halbempirisch und quantenmechanisch berechnet[5]. Der quantenmechanische Wert von HARTMANN und Mitarbeitern liegt für Aktivierungsenergien von Austauschprozessen zu hoch[29]. Trotzdem liefert auch die konsequente Potentialkurvenmethode nach dem klassisch-korpuskularen Modell einen Wert, der größer ist als die Aktivierungsenergien aller anderen Austauschprozesse, die mit den Teilchen H, CH_3, H_2 und CH_4 möglich sind[30].

Auf die weiteren Ergebnisse der Berechnungen, wie Abstoßungsexponent des LENNARD-JONES-Potentials, Zentrenabstände im aktivierten Komplex, Nullpunktsenergie des Übergangszustandes, Potentialkräfte am Sattelpunkt und Entartungsenergie des Übergangskomplexes, soll im 5. Teil der Abhandlung über die Berechnung von Aktivierungsenergien eingegangen werden.

WALTHER KLEINPAUL

München 42, Behamstraße 10

---

[28] H. C. ANDERSEN, G. B. KISTIAKOWSKY, and E. R. VAN ARTSDALEN, J. chem. Physics **10** (1942) 305.

[29] N. N. SEMENOV, Angew. Chem. **69** (1957) 770.

[30] F. D. RICE and E. TELLER, J. chem. Physics **6** (1938) 489.

Buchbesprechungen

Advances in Catalysis. Herausgegeben von D. D. Eley, P. W. Selwood und P. B. Weisz. Vol. XII. X und 324 Seiten mit 127 Abbildungen, Academic Press, New York und London 1960, Preis: DM 46,20.

Inhalt: 1. Wellenmechanik der Oberflächenbindung in der Chemisorption (Grimley, Liverpool).
2. Magnetische Resonanzmethoden in der Katalyse-Forschung (O'Reilly, Pittsburgh).
3. Basenkatalysierte Reaktionen von Kohlenwasserstoffen (Pines und Schaap, Evanston).
4. Verwendung der K-Röntgenabsorptionskante beim Studium katalytisch aktiver Festkörper (Van Nordstrand, Harvey).
5. Die Elektronen-Theorie der Katalyse an Halbleitern (Wolkenstein, Moskau).
6. Molekelspezifität bei der physikalischen Adsorption (Yates, Cambridge [England] und New York).

Der Inhalt dieses Bandes der Advances zeigt schön den gegenwärtigen Stand der Katalyse-Forschung, wie er auch auf dem Pariser Kongreß hervortrat: Bis auf einen einzigen Beitrag (3) behandelt er die sich anbahnende quantenmechanische Betrachtung der Chemisorption und andererseits die neuen experimentellen Techniken, die jetzt Eingang finden. Insbesondere der Beitrag (1) bringt eine neuartige, sehr allgemeine und einfache Behandlung des Chemisorptionsvorganges als Bildung bindender und nicht bindender in der Oberfläche lokalisierter Zustände, während der Vortrag von Wolkenstein auf dem Pariser Kongreß (5) mehr im einzelnen die Wechselwirkungen adsorbierter Atome und Molekeln mit den Bausteinen des Halbleiters behandelt. Der Beitrag (2) faßt erstmals die Ergebnisse des sehr machtvollen, aber noch in den Anfängen der Auswertung steckenden Werkzeugs der magnetischen Resonanzmethoden zusammen, und ähnliches gilt von Beitrag (4), wo gezeigt wird, wie verschieden die Absorptionskante eines Elementes je nach seiner Umgebung (z. B. Träger) sein kann. Diese Methode ist sicherlich sehr zukunftsreich. Endlich gibt Yates in (6) eine Zusammenfassung seiner eigenen Versuche, hauptsächlich über die Quellung von Adsorbentien bei physikalischer Adsorption, berichtet dabei aber ganz allgemein über die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv, z. B. spektrale Veränderungen (Auftreten von infraroten H_2-Banden) und Wasserstoff-Brücken. Der Band ist ein besonders interessantes und wohlgelungenes Glied der Reihe. *G.-M. Schwab, München*

Infrared Methods. Principles and Applications. Von G. K. T. Conn und D. G. Avery. (Physical Chemistry, Band VII.) VIII und 203 Seiten, Academic Press, New York und London 1960, Preis $ 6.80.

Ohne Zweifel besteht ein Bedürfnis nach einer ausführlichen Darstellung der Prinzipien und Anwendungen der Infrarotspektroskopie, die dem heutigen Stand der physikalischen und chemischen Methoden entspricht. Die hervorragenden Handbuchartikel von Jones und Sandorfy in Weissbergers Technic of Organic Chemistry, von Mizushima und Lecomte im Handbuch der Physik sowie von Hoyer im Houben-Weyl berücksichtigen die Literatur nur bis 1955/56. Das Buch von Conn und Avery nimmt man deshalb in der Erwartung zur Hand, ähnlich wie in der Neuauflage des Buches von Brügel, ein verbessertes und ergänztes Werk gegenüber den älteren Abhandlungen zu finden. Dies um so mehr, als in der Reihe „Physical Chemistry" so vorzügliche Monographien wie die von Jost über Diffusion in Festkörpern und von Mizushima über Molekülstruktur und innere Rotation (um nur einige zu nennen) erschienen sind.

Diese Erwartungen werden enttäuscht. Es wird nur ein Teil des Themas behandelt, nämlich die Messung infraroter Strahlung. Teil A enthält auf 146 Seiten unter dem Titel „Principles" eine Beschreibung von Lichtquellen, optischen Materialien, Empfängern, Verstärkern und optischen Systemen. In Teil B werden auf 36 Seiten unter der Überschrift „Practical Applications" die Eichung von Empfängern, ein einfacher Monochromator, Instrumente zur Betriebskontrolle sowie Strahlungspyrometer beschrieben.

Dem Themenkreis nach entspricht das vorliegende Buch dem von Smith, Jones und Chasmar (gleichfalls britischen Autoren) über „The Detection and Measurement of Infrared Radiation" (Oxford 1957). Beiden Büchern ist gemeinsam, daß die Autoren zum Teil eigene, bisher unveröffentlichte Ergebnisse beitragen und daß sie die deutsche Nachkriegsliteratur praktisch nicht berücksichtigen, sondern sich im wesentlichen auf die Arbeiten in einigen führenden angelsächsischen Zeitschriften beschränken. In dem vorliegenden Buch wird auch diese Literatur meist nur bis 1956/57 berücksichtigt. Die Darstellung bricht hier oft gerade dann ab, wenn die Ausführungen vom Allgemeinen zur konkreten Beschreibung der Methoden kommen müßten. Beispielsweise wird die interferometrische Schichtdickenbestimmung zwar genannt, aber der Leser erfährt hier nicht, wie er die Schichtdicke tatsächlich ausrechnen kann. Bei den Filtern werden im Abschnitt über Reststrahlen nur die Wellenlängen maximalen Reflexionsvermögens angegeben, aber keine Reflexionsspektren oder andere Hinweise, in welchen Bereichen Reststrahlenplatten als Bandfilter verwendet werden können. Es findet sich eine relativ große Anzahl von Druckfehlern, vor allem bei Eigennamen, z.B. Savetsky statt Savitzky (S. 145), Scheidt statt Schiedt (S. 63), Glos Technische Tabellen (S. 62).

Wohlgelungen sind unter anderem die Übersicht über die physikalischen Daten einiger Empfänger-Typen sowie die Abschnitte über Interferenzfilter und über die optische Auslegung von Spektralphotometern (obwohl in dem hier abgebildeten Beispiel, im Gegensatz zur Unterschrift, die beiden Strahlengänge nicht symmetrisch sind). Es erhebt sich aber doch die Frage, ob die Herausgabe dieses Buches noch notwendig war. *E. Lippert, Stuttgart*

Formation and Trapping of Free Radicals. Edited by M. Bass and H. P. Broida. 522 Seiten, Academic Press, New York und London 1960, Preis: DM 64,—.

Das Buch enthält 16 Beiträge verschiedener Autoren: Geschichte des Einfangens von Radikalen (F. O. Rice); Entstehen und Einfangen von Radikalen aus der Gasphase (B. A. Thrush); Technik der elektrischen Entladung zur Bildung von Radikalen (Th. M. Shaw); Entstehen und Einfangen von Radikalen im festen Zustand (G. C. Pimentel); Tief-Temperatur-Technik (F. A. Mauer); Optische Spektroskopie eingefangener Radikale (D. A. Ramsay); Elektron-Spin-Resonanz eingefangener Radikale (C. K. Jen); Chemische und physikalische Untersuchung eingefangener Radikale (J. W. Edwards); Röntgen- und Strukturuntersuchungen und ihre kristallchemischen Folgerungen (H. S. Peiser); Theoretische Gesichtspunkte beim Einfangen freier Radikale (J. L. Jackson); Eingefangene Radikale in der Astrophysik (B. Donn); Eingefangene Radikale in Hochpolymeren (H. Morawetz); Eingefangene Radikale beim Raketenantrieb (M. W. Windsor); Eingefangene Radikale bei Strahlenschäden (R. S. Alger); Eingefangene Radikale bei biologischen Vorgängen (C. H. Bamford und A. D. Jenkins); Chemische Nutzbarmachung eingefangener Radikale (D. E. Carr).

Da es sich um ein Gebiet handelt, auf dem die verschiedensten Untersuchungsmethoden zusammenwirken müssen, wählten die Herausgeber den Weg, jedes Teilgebiet von einem Spezialisten beschreiben zu lassen. Das Resultat ist eine Vielzahl gut aufeinander abgestimmter Einzeldarstellungen, die jede für sich lesbar und verständlich sind. In ihrer Gesamtheit geben sie ein sehr eingehendes Bild vom gegenwärtigen Stand dieses hoch aktuellen und stark in der Entwicklung stehenden Gebietes. Insgesamt über 1000 Literaturzitate erleichtern dem Leser ein tieferes Eindringen in das Teilgebiet, das ihn besonders interessiert. Die Darstellung von Seitenlinien führt zum Teil ziemlich weit, zumindest über den gegenwärtigen Stand der Anwendbarkeit eingefangener Radikale hinaus; am Ende von Kap. 13 z. B. kommt der Verfasser zu dem Schluß: „Die Aussichten, jemals eine Rakete mit atomarem Wasserstoff oder irgendeinem anderen eingefangenen Radikal zu treiben, sind etwa ebenso groß wie die Wahrscheinlichkeit, daß der Autor im nächsten Leben Seen von flüssigem Helium vorfindet, wenn er sich von seiner sterblichen Hülle gelöst hat."

K. H. Hausser

Statistische Theorie der Materie. Von Klaus Schäfer, Bd. I. Vandenhoeck & Rupprecht, Göttingen 1960.

Verfasser behandelt im ersten Kapitel die Prinzipien der Statistik am Beispiel der klassischen Boltzmann-Statistik *unterscheidbarer* Teilchen und im zweiten Kapitel die modernen Statistiken *ununterscheidbarer* Teilchen an den zwei Beispielen der Bose-Einstein- und der Fermi-Dirac-Statistik. Seine Methode ist zwar quantentheoretisch, sie verharrt aber dicht *vor* der Schwelle der Quantenmechanik. Das Buch ist aus Vorlesungen hervorgegangen; vermutlich hat der Verfasser die Quantenmechanik soweit wie möglich beiseitegelassen, um seine Hörer nicht noch in einer weiteren Richtung zu belasten. Dafür nimmt er in

Kauf, daß sein sehr gebräuchlicher und historischer Weg im ersten Kapitel alsbald auf die viel diskutierte Schwierigkeit mit dem Faktor $N!$ führt. In einer durchweg quantenmechanischen Methode ließe sich diese Schwierigkeit vermeiden, denn in ihr ließen sich alle drei Statistiken in gleicher Weise behandeln. Dort sind ja alle gleichartigen Teilchen *ununterscheidbar*; BOLTZMANN-, BOSE- und FERMI-Statistik unterscheiden sich nur durch die zugelassenen Klassen der Permutationsgruppe in den Eigenfunktionen der N-Teilchen des Systems. Der Student müßte dann zwar am Anfang mehr lernen, aber er brauchte nicht sofort wieder umzulernen. Eine weitere kleine kritische Bemerkung zu S. 75/76 ist folgende: *Ein* Photon trägt immer Drehimpuls mit sich, sein Spin ist $s = 1$. Lichtquanten mit Spin $s = 0$ bzw. Spinkomponente $m_s = 0$ würden „zeitartige" bzw. „longitudinale" Lichtquanten bedeuten; nach unserem derzeitigen Kenntnisstand scheinen sie in der Natur nicht vorzukommen.

Das Buch ist sehr reichhaltig in seinen Anwendungen. Zunächst werden die eigentlichen Anwendungsgebiete der modernen Statistiken behandelt. Danach ist ein ganzes Kapitel den sogenannten „temperaturabhängigen Quantenniveaus" und der Wechselwirkung von Elektrolyten mit den Lösungsmittelmolekülen gewidmet. Mehr als die zweite Hälfte des Buches behandelt spezielle Probleme, die hier nur kurz aufgezählt werden können. Der Teil „*ideale Gase*" enthält die Herleitung der Zustandssumme und der thermodynamischen Funktionen für Rotation und Schwingung, Kopplungseffekte und Anharmonizität von Normalschwingungen, Anharmonizitätseffekte bei mehratomigen Molekülen, Zusammenwirken von Anharmonizität und dem Effekt „Rotation-Schwingung", Wechselwirkung Rotation-Schwingung in mehratomigen Molekülen, innere Rotation und schließlich Elektronenanteile der thermodynamischen Funktionen. Der Teil „*reale Gase*" enthält die Virialkoeffizienten reiner Gase und ihre Berechnung aus der molekularen Wechselwirkung; dazu quantenmechanische Korrekturen. Ferner werden behandelt die zweiten Virialkoeffizienten im Falle richtungsabhängiger Wechselwirkungskräfte in reinen Gasen und in Gasmischungen, schließlich dritte Virialkoeffizienten für reine Gase und binäre Gasmischungen. Eine Anzahl von Tabellen beschließt das Buch. Der Autor hat großen Wert darauf gelegt, die Ergebnisse so zu formulieren und in solchen Einheiten zu schreiben, daß sie in der Praxis möglichst leicht anwendbar sind.

W. Kofink, Karlsruhe

Rheology, Theory and Applications. F. R. EIRICH (Editor), Volume III, 680 pp. Academic Press, Inc., New York and London 1960, Preis: DM 84,—.

Der vorliegende dritte Band des „Eirich", dessen beide vorangehende Bände den meisten rheologisch Interessierten sicher wohlvertraut sind, hängt inhaltlich mit dem zweiten Band eng zusammen, insofern auch hier die meisten Kapitel von der Rheologie bestimmter Stoffgruppen handeln: von Polyelektrolytlösungen, Latices, Druckfarben, Pasten und Farben, Sand-Wasser- und Ton-Wasser-Mischungen, anorganischen Gläsern, Beton, kristallinen und vernetzten Hochpolymeren (Polyäthylen, Kautschuk, Polyamid). Dabei stehen in fast all diesen Kapiteln die anwendungstechnischen Gesichtspunkte im Vordergrund; nur bei

den Polyelektrolyten und den Sand-Wasser- bzw. Ton-Wasser-Mischungen geht es in erster Linie um das physikalische Verständnis der beobachteten Phänomene. Indessen schließen sich diesen Abschnitten noch weitere an, die besondere Stoffeigenschaften: Kleb- und Schmiereigenschaften, sowie Grenzflächenviskosität und -elastizität zu dem rheologischen Verhalten in Beziehung setzen, und schließlich auch noch solche, die die Rheologie gewisser technologischer Prozesse zum Gegenstand haben: Spritzguß, Spinnen und Verarbeitung in Schneckenpressen. Die beiden Anfangskapitel fallen aus diesem Rahmen heraus: Der kurze erste Beitrag ist theoretischer Natur und erläutert die Anwendung der von andern Gebieten der Physik her bekannten und dort sehr leistungsfähigen Normalkoordinatenmethode auf die Mikrorheologie verdünnter Lösungen von Kettenpolymeren. Der umfänglichere zweite behandelt die Prinzipien der Rheometrie und liefert eine nahezu vollständige Zusammenstellung der bisher bekannten Lösungen der dynamischen Grundgleichungen für die verschiedenen Viskosimeter- und Plastometertypen, teilweise für ganz allgemeine, teilweise allerdings nur für recht spezielle Klassen rheologischer Körper.

Den größten Gewinn von diesem (wie schon von dem vorangegangenen) Band wird der Praktiker haben, d.h. derjenige Chemiker oder Ingenieur, der sich mit den bei der Verarbeitung eines Materials oder der Entwicklung eines Verfahrens auftretenden rheologischen Problemen wohl oder übel befassen muß und dafür Rat und Hilfe sucht. Er findet stets eine sachkundige, flüssig geschriebene, durch zahlreiche Abbildungen belebte und von nicht zuviel mathematischem Unterholz durchwucherte orientierende Darstellung, dazu eine Menge Originalliteratur zitiert. Ebenso wird der Inhalt auch dieses Bandes für denjenigen von besonderem Interesse sein, der sich über die Mannigfaltigkeit und das Verbreitungsgebiet der rheologischen Phänomene orientieren will. Weniger allerdings kommt derjenige auf seine Kosten, dem es darum geht, die Rheologie, ihre Begriffe und Vorstellungen sich so zu eigen zu machen, daß er damit umgehen und vor ihm stehende Probleme gedanklich und methodisch bewältigen kann. Dies ist kein Vorwurf gegen den „Eirich". Aber dennoch mag es angezeigt sein, angesichts dessen, was auf dem Gebiet der Rheologie in letzter Zeit an Literatur neu erschienen ist, auch einmal das zu benennen, was noch fehlt: ein wirkliches Lehrbuch, mit dessen Hilfe man Rheologie gründlich und systematisch lernen kann.

H. Giesekus

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 289 -315 (1961)

Ungleichheit des Gefrierpunktes isotonischer Systeme, II

Von

HEINZ MAJER und W. KUHN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. Juni 1961)

Zusammenfassung

Durch thermische Analyse, d. h. durch Beobachtung von Abkühlungs- und Auftaukurven wird das kryoskopische Verhalten von wäßrigen, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure als Gelbildner enthaltenden Gelen untersucht.

Durch Änderung des Grades der Neutralisation der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure erhält man Gelproben, welche sich stark durch den Quellungsgrad, welcher beim Einlegen der Gelstücke in destilliertes Wasser erhalten wird, *nicht* aber hinsichtlich der Zahl der pro Gramm Trockensubstanz vorhandenen Vernetzungspunkte unterscheiden.

Eine Analyse der Gefrierkurven gestattet es, sowohl beim dissoziierten als auch beim undissoziierten, auf Temperaturen unterhalb 0 °C abgekühlten Gel die relative Menge des pro Grad Temperaturerniedrigung im Gel zur Kristallisation gelangenden Lösungsmittels anzugeben. Unter Benützung einer Schätzung für die Größe der Grenzflächenspannung von Eis gegen flüssiges Wasser ist es möglich, aus der Analyse der Gefrierkurve weiter auf das Größenspektrum der beim Gefrieren zur Ausscheidung gelangenden Kristalle zu schließen.

Die aus mechanischen Eigenschaften der Gele, insbesondere auf Grund des Elastizitätsmoduls mit Hilfe der Theorie der Kautschukelastizität berechnete Maschenweite des Gels stimmt annähernd mit der durch Analyse der Gefrierkurven ermittelten mittleren linearen Abmessung der im Gel zur Ausscheidung gelangenden Kristalle überein.

Zufolge der Kräfte, welche von den am Wachstum behinderten Mikrokristallen auf die behindernden Gelfäden ausgeübt werden, findet beim Abkühlen des Gels, insbesondere im Falle des dissoziierten Gels, ein teilweises Zerreißen von Netzbögen statt. Dies äußert sich im Auftreten von Gefrierschäden, welche sich übereinstimmend 1. in einem Abfall des E-Moduls, 2. in einer Zunahme des Quellungsgrades in reinem Wasser und 3. in einer Erniedrigung der Gefrierpunktsdepression des Probekörpers auswirken.

Ein beim Gefrieren eintretender teilweiser Wasserverlust der Gelproben wird durch die Instabilität des im Gel entstehenden Mikroeises gegenüber dem makroskopischen Außeneis, d. h. durch eine beim Abkühlen eintretende Gefriertrocknung des Gels gedeutet. Überdies kann aus einem Vergleich der Gefrier- und Auftaukurven sowie auf Grund zusätzlicher Beobachtungen auf das Eintreten einer Umwandlung des beim Abkühlen zunächst gebildeten Geleises geschlossen werden.

1. Einleitung

Ähnlich wie im Teil I[1] betreffen auch die im vorliegenden zweiten Teil beschriebenen Versuche das Gefrierverhalten von wäßrigen Gelen, bei welchen der Gelbildner aus einem Gemisch von gleichen Teilen Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestand. Zur Herstellung der für die Versuche verwendeten Gele wurden auch hier Folien durch Eintrocknen wäßriger Lösungen hergestellt, durch Heißverstreckung wasserunlöslich gemacht, in verdünnter Salzsäure bzw. in verdünnter Natronlauge zum Quellen gebracht, durch Ausdialysieren in Leitfähigkeitswasser von Neutralsalz oder etwa vorhandenem überschüssigem Elektrolyt befreit und schließlich mit einer gegebenen Menge von destilliertem Wasser ins Gleichgewicht gesetzt.

Das durch Quellen der Folie in verdünnter Salzsäure und daran anschließendes Auswässern erhaltene Gel werden wir, da die darin enthaltene Polyacrylsäure praktisch genommen *nicht elektrolytisch dissoziiert* ist, auch hier als „undissoziiertes" Gel bezeichnen. Das undissoziierte Gel bestand nach Erreichung des Quellungsgleichgewichts z. B. 75% aus Wasser; sein Volumen betrug das vierfache des Trockenvolumens (Quellungsgrad 4); das „dissoziierte" Gel hatte (ebenfalls im Gleichgewicht mit praktisch reinem Wasser[2]) einen Wassergehalt von 96% bzw. ein Volumen, welches gleich dem 25fachen des Trockenvolumens war (Quellungsgrad 25).

Trotz des Unterschiedes im Quellungsgrad war der Dampfdruck der Gele in allen Fällen genau gleich dem des reinen, mit den Gelen im Gleichgewicht stehenden Wassers.

Zur *Untersuchung des Gefrierverhaltens* wurden die Gele in einer in Teil I beschriebenen Vorrichtung von außen gekühlt und der dabei im Innern des Gels auftretende zeitliche Temperaturverlauf fest-

---

[1] W. Kuhn und H. Majer, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 330.

[2] Über das *pH* einer nicht oder teilweise neutralisierten, in reinem Wasser gequollenen Folie siehe W. Kuhn, G. Ebner, H. J. Kuhn und D. H. Walters, Helv. chim. Acta **43** (1960) 502, insbesondere dortige Abb. 3, Seite 512.

gestellt. Man erhält dabei zwei Gefrierintervalle, von denen das erste bei 0 °C liegt und dem normalen Gefrieren des außerhalb des Gels im System befindlichen Wassers entspricht, während das zweite Gefrierintervall der *Kristallisation des im Gelinnern befindlichen Wassers* zugeordnet wurde. Das Auftreten des zweiten Intervalls, welches beim dissoziierten Gel bei −0,9 °C, beim undissoziierten Gel bei −2,0 °C liegt, kommt nach den in Teil I angegebenen Überlegungen[3,4] dadurch zustande, daß infolge des Vorhandenseins des feinmaschigen Netzwerks im Gel nur mikrokristallines Eis im Gelinnern gebildet werden kann und daß das mikrokristalline Eis einen tieferen Schmelzpunkt als das normale Makroeis besitzt[5]. Es wurde darauf hingewiesen, daß, in Übereinstimmung mit dieser Deutung, das undissoziierte Gel, dessen Netzmaschenweite rund halb so groß ist wie die des dissoziierten Gels, eine etwa doppelt so große Depression wie das dissoziierte Gel zeigt.

In einer Reihe inzwischen erschienener Arbeiten[3] konnte gezeigt werden, daß die anomale Gefrierpunktserniedrigung von Gelen nicht auf wäßrige Systeme beschränkt ist, sondern auch an *organischen* Gelen auftritt. So wurde z. B. gefunden, daß bei einem schwach vulkanisierten, bis zur Sättigung in *reinem Benzol gequollenen Kautschuk* eine Gefrierpunktsdepression von beispielsweise 5° gegenüber reinem Benzol auftritt.

Im nachfolgenden soll eine Anzahl von an den wäßrigen Gelen gemachten zusätzlichen Beobachtungen mitgeteilt und gedeutet werden.

2. Analyse der Gefrierkurven

Die in Abb. 1 und 2 je mit γ_1 bezeichneten Kurven sind die am dissoziierten bzw. undissoziierten Gel beobachteten ersten Gefrierkurven. Wir beobachten zunächst eine Unterkühlung des im System

---

[3] Siehe auch W. Kuhn, E. Peterli und H. Majer, a) J. Polymer Sci. **16** (1955) 539; b) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 296. Für die Beobachtung der anomalen Gefrierpunktserniedrigung an *thixotrop erstarrten Gelen* siehe c) A. Weiss und R. Frank, Kolloid-Z. **176** (1961) 102 und Naturwiss. **48** (1961) 45.

[4] W. Kuhn und H. Majer, a) Ricerca Sci. **25** (1955) 1; b) Angew. Chem. **68** (1956) 345; c) Kunststoffe-Plastics **3** (1956) 129.

[5] Genaueres hierüber siehe insbesondere W. Kuhn, Helv. chim. Acta **39** (1956) 1071.

enthaltenen Wassers (Kurventeil A—B), eine spontane Wiedererwärmung infolge Kristallisation des unterkühlten, außerhalb des Gels befindlichen Wassers (B—C), die gänzliche Kristallisation des Außeneises (C—D), eine darauf folgende, relativ rasche Abkühlung des Systems (D—E), gefolgt von einem flachen Kurventeil (E—F), welcher der Ausscheidung größerer Mengen von mikro-kristallinem Eis im Innern des Gels entspricht, und endlich, nachdem praktisch

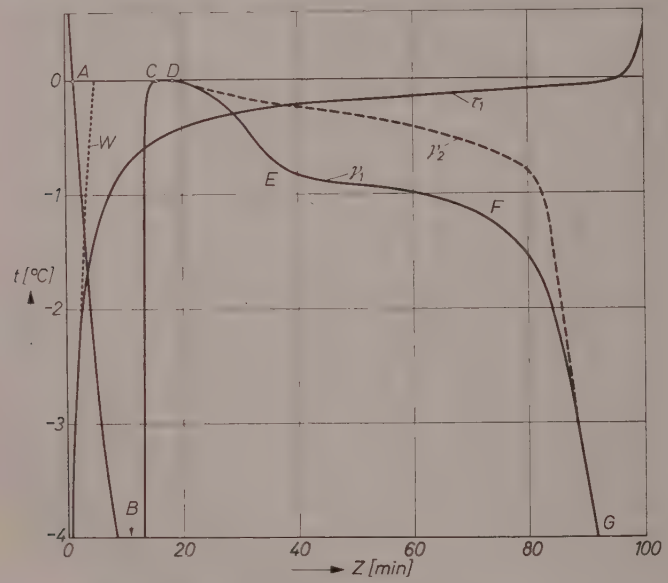


Abb. 1. Am dissoziierten Gel beobachtete erste Gefrierkurve (γ_1), anschließend aufgenommene Taukurve (τ_1) und zweite Gefrierkurve (γ_2). Die Kurve (w) ist die (berechnete) Erwärmungskurve, welche bei Fehlen von Schmelzvorgängen im Probekörper zu beobachten wäre. Temperatur des Kühlbades bei Beobachtung der Kurven γ_1 und γ_2: $-16{,}5\,°C$. Temperatur des Wärmebades bei Beobachtung der Kurve τ_1: $+15{,}0\,°C$

das gesamte im System befindliche Wasser in Eis umgewandelt ist, ein Gebiet rascher, ungestörter Abkühlung (F—G).

Die nachfolgenden Überlegungen zeigen, daß man aus dem Verlauf der Abkühlkurve die relative Menge des in den verschiedenen Bereichen des Gefrierintervalles zur Kristallisation gelangenden Geleises berechnen kann. Die nach dieser Methode gewonnenen *Ergebnisse* sind

in einem Teil der zitierten Arbeiten[3] mitgeteilt worden. Dagegen wurde die *Methode* selber noch nicht beschrieben.

Wir bezeichnen, um die Überlegung durchzuführen, die vom Versuchsbeginn an gerechnete Zeit mit z und die im Zeitpunkt z im Gelinnern gemessene Temperatur mit t. Ferner bedeutet m die in der Probe zu Versuchsbeginn insgesamt vorhandene Wassermenge und ϑ den Bruchteil des im Zeitpunkt z (bzw. bei der Temperatur t) in

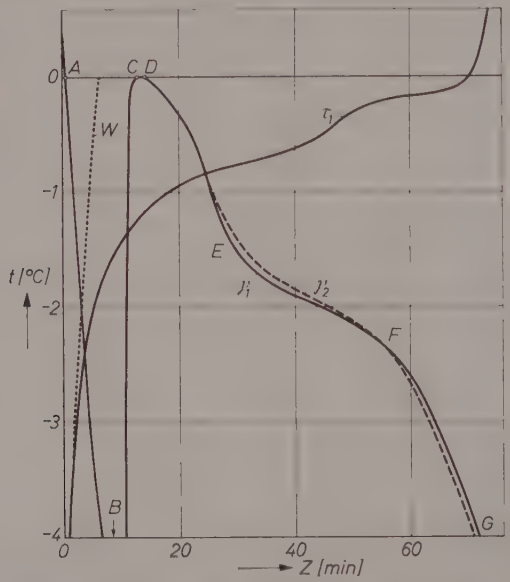


Abb. 2. Am undissoziierten Gel beobachtete erste Gefrierkurve (γ_1), anschließend aufgenommene Taukurve (τ_1) und zweite Gefrierkurve (γ_2). Die Kurve (w) ist die (berechnete) Erwärmungskurve, welche bei Fehlen von Schmelzvorgängen im Probekörper zu beobachten wäre. Temperatur des Kühlbades bei Beobachtung der Kurven γ_1 und γ_2: $-16{,}5\,°C$. Temperatur des Wärmebades bei Beobachtung der Kurve τ_1: $+15{,}0\,°C$

kristalliner Form vorliegenden Lösungsmittels. Es sei ferner l_0 die Schmelzwärme pro Gramm Eis bei $0\,°C$, c_w die spezifische Wärme des Wassers, c_E die des Eises, W_S der Wasserwert der das Gel festhaltenden Haltevorrichtung und W_G der Wasserwert des im Gel vorhandenen Gelbildners.

a) Der Wärmeentzug durch das Kühlbad

Es sei weiter t_K die während des ganzen Versuchs konstant gehaltene Temperatur des Kühlbades, $\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}$ die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur im Gelinnern in dem Zeitpunkt ändert, in welchem (von oben her) gerade die Temperatur $t = 0°C$ erreicht, aber alles im Gel vorhandene Wasser noch flüssig ist. Diese Größe, die Neigung der Gefrierkurve im Punkte A von Abb. 1 kann offenbar der Abkühlungskurve entnommen werden. Die dem System durch das Kühlbad pro Sekunde zugeführte Wärmemenge (eine negative Größe) ist in diesem Zeitpunkt gleich

$$\left(\frac{dQ}{dz}\right)_{t=0} = -[W_S + W_G + m \cdot c_w]\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}. \tag{1}$$

Ist in einem späteren Zeitpunkt die Temperatur des Systems gleich $t°C$, während die Temperatur des Kühlbades weiterhin gleich $t_K°C$ ist, so gilt auf Grund des NEWTONschen Abkühlungsgesetzes

$$\frac{dQ}{dz} = \left(\frac{dQ}{dz}\right)_{t=0} \frac{t_K - t}{t_K}$$

oder

$$\frac{dQ}{dz} = [W_S + W_G + m\, c_W]\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}\left[1 - \frac{t}{t_K}\right]. \tag{2}$$

Die dem System von Versuchsbeginn an bis zum Zeitpunkt z insgesamt durch das Wärmebad zugeführte Energie erhalten wir durch Integration von (2) über die Zeit z (mit den Grenzen 0 bis z):

$$Q = [W_S + W_G + m\, c_W]\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}\left\{z - \frac{\int_0^z t\,dz}{t_K}\right\}. \tag{3}$$

Im Hauptteil unserer Gefrierkurve war $|t|$ wesentlich kleiner als $|t_K|$. Es lag z. B. t zwischen 0 und $-3°C$, t_K dagegen bei $-16{,}5°C$. Es gilt darum in grober Näherung anstatt (2)

$$\frac{dQ}{dz} \simeq [W_S + W_G + m\, c_W]\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \cdot z \tag{2a}$$

[grobe Näherung]

und demgemäß anstatt (3)

$$Q \simeq [W_S + W_G + m \cdot c_W] \cdot \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \cdot z \tag{3a}$$

[grobe Näherung].

b) Durch den Wärmeentzug bewirkte Kristallisation; resultierende Temperatur des Systems

Wenn im Zeitpunkt z der Bruchteil ϑ des im System vorhandenen Wassers in kristallisierter Form vorliegt, so wird eine im Zeitintervall z bis $z + dz$ zugeführte Wärmemenge $\frac{dQ}{dz} \cdot dz$ einerseits für eine Temperaturänderung $\frac{dt}{dz} \cdot dz$, anderseits für eine Änderung $\frac{d\vartheta}{dz} \cdot dz$ der Größe ϑ verwendet. Die für die Temperaturänderung benötigte Wärmemenge ist gleich

$$[W_S + W_G + m \cdot (1 - \vartheta)\, c_W + m\vartheta\, c_E] \frac{dt}{dz}\, dz. \tag{4}$$

Bei der Angabe der für die Änderung von ϑ benötigten Wärmemengen ist zu berücksichtigen, daß die spezifische Schmelzwärme des Eises bei einer von 0°C verschiedenen Temperatur t anstatt l_0 gleich ist $l_0 + (c_W - c_E)\, t$.

Die für den Übergang von ϑ zu $\vartheta + d\vartheta$ benötigte Wärmemenge ist daher gleich

$$-[l_0 + (c_W - c_E)\, t]\, m \frac{d\vartheta}{dz}\, dz. \tag{4a}$$

Die Wärmemenge, welche notwendig ist, um die im Zeitintervall dz erfolgende Änderung der Temperatur einerseits und des Kristallisationsanteils anderseits herbeizuführen, ist gleich der Summe von (4) und (4a), also gleich

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dz} \cdot dz &= [W_S + W_G + m\, c_W] \frac{dt}{dz}\, dz - m\vartheta\, (c_W - c_E) \frac{dt}{dz} \cdot dz \\ &\quad - l_0\, m \frac{d\vartheta}{dz}\, dz - m\, (c_W - c_E)\, t \frac{d\vartheta}{dz}\, dz \\ &= [W_S + W_G + m\, c_W] \frac{dt}{dz}\, dz - l_0\, m \frac{d\vartheta}{dz}\, dz \\ &\quad - m\, [c_W - c_E] \frac{d}{dz}\, (\vartheta t)\, dz. \end{aligned} \tag{5}$$

Indem wir dies zwischen den Grenzen 0 und z integrieren, erhalten wir, wenn wir die im Zeitpunkt $z = 0$ vorhandene Temperatur mit t_0, den dann vorhandenen Kristallisationsgrad mit ϑ_0 bezeichnen, für die vom System im Zeitintervall 0 bis z insgesamt für die Temperaturänderung und die Änderung des Kristallisationsgrades verwendete Wärmemenge

$$Q = [W_S + W_G + m\, c_W]\,(t - t_0) - l_0\, m\,(\vartheta - \vartheta_0)$$
$$- m\,[c_W - c_E]\,(\vartheta t - \vartheta_0 t_0) \qquad (6)$$

[allgemein].

Bei der Beobachtung einer Abkühlungskurve ist im Zeitpunkt $z = 0$ der relative Anteil an kristallisiertem Lösungsmittel gleich 0, also $\vartheta_0 = 0$. Es wird dann aus (6)

$$Q = [W_S + W_G + m\, c_W]\,(t - t_0)$$
$$- l_0\, m\,\vartheta - m\,[c_W - c_E]\,\vartheta t \qquad (6a)$$

[für Gefrierkurve].

Wenn wir weiter als Versuchsbeginn den Zeitpunkt wählen, bei welchem die Abkühlungskurve gerade den Nullpunkt erreicht hat (Punkt A in Abb. 1), ist auch $t_0 = 0$ zu setzen. Wir haben dann als Wärmemenge, welche dem System von Versuchsbeginn bis zu dem Zeitpunkt z, in welchem das System die Temperatur t besitzt, zugeführt wurde, die Beziehung

$$Q = [W_S + W_G + m\, c_W]\, t$$
$$- l_0\, m\,\vartheta - m\,\vartheta\,[c_W - c_E]\, t \qquad (7)$$

für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0\,^\circ\mathrm{C}$, $\vartheta_0 = 0$].

Eine *rohe* Näherung erhalten wir, wenn wir die wenig ins Gewicht fallende Differenz der spezifischen Wärme von Wasser und Eis vernachlässigen, also die Differenz $c_W - c_E$ in (7) durch 0 ersetzen. Es wird in diesem Falle

$$Q = [W_S + W_G + m\, c_W]\, t - l_0\, m\,\vartheta \qquad (7a)$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0\,^\circ\mathrm{C}$, $\vartheta_0 = 0$, $(c_W - c_E) = 0$; rohe Näherung].

c) Angabe des Bruchteils ϑ des in kristalliner Form vorliegenden Wassers in Abhängigkeit von der jeweiligen Temperatur t des Systems

Indem wir jetzt die dem System zur Erreichung der Temperatur t zuzuführende Wärmemenge (7) mit der dem System in der Zeit z zugeführten Wärmemenge Gl. (3) gleichsetzen, erhalten wir

$$[W_S + W_G + m\,c_W]\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}\left\{z - \frac{\int_0^z t\,dz}{t_K}\right\} = [W_S + W_G + m\,c_W]\,t - l_0\,m\vartheta - m\vartheta\,(c_W - c_E)\,t,$$

oder durch Auflösen nach ϑ:

$$\vartheta = \frac{W_S + W_G + mc_W}{m\,[l_0 + (c_W - c_E)\,t]}\left\{t - z\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} + \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}\frac{\int_0^z t(z)\,dz}{t_K}\right\} \tag{8}$$

[genauer Ausdruck für Gefrierkurve mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$].

Wenn wir an Stelle der genauen Ausdrücke (3) und (7) die Näherung (3a) und (7a) benützen, ergibt sich an Stelle von (8) die rohe, aber übersichtliche Näherung:

$$\vartheta = \frac{W_S + W_G + mc_W}{m\,l_0}\left[t - z\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}\right] \tag{8a}$$

[für Gefrierkurve; mit $\vartheta_0 = 0$, $t = 0$; rohe Näherung].

Da nach Abb. 1 die im Gel vorhandene Temperatur t als Funktion der Zeit z und auch $\left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}$ bekannt ist, kann der Bruchteil ϑ des in jedem Zeitpunkt in kristalliner Form vorliegenden Wassers mit Hilfe von (8) oder (8a) angegeben werden.

Dieselben Beziehungen (8) bzw. (8a) geben, wenn wir z als Funktion der im Gel vorhandenen Temperatur t betrachten, auch den Bruchteil $\vartheta(t)$ des Wassers, welcher, wenn das Gel die Temperatur t erreicht hat, in Form von Eis vorliegt.

Indem wir die Funktion $\vartheta(t)$ nach t differenzieren, erhalten wir die beim Übergang von t zu $t + dt$ eintretende Änderung des in Form von Eis vorliegenden Anteils des im Gel vorhandenen Wassers, geteilt

durch dt, d. h. die pro Grad Temperaturänderung eintretende Verschiebung von ϑ. Auf Grund von (8) ergibt sich hierfür

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{W_S + W_G + mc_W}{m\,[l_0 + (c_W - c_E)\,t]} \cdot \frac{\frac{dt}{dz} - \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} + \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \cdot \frac{t}{t_K}}{\frac{dt}{dz}}$$

$$- \frac{W_S + W_G + mc_W}{m\,[l_0 + (c_W - c_E)\,t]} \cdot \frac{c_W - c_E}{[l_0 + c_W - c_E]\,t}$$

$$\cdot \left\{ t - z \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} + \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \frac{\int_0^z t\,dz}{t_K} \right\} \tag{9}$$

[für Gefrierkurve: mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$, genauer Ausdruck]

oder

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{W_S + W_G + mc_W}{m\,[l_0 + (c_W - c_E)\,t]} \cdot \frac{\frac{dt}{dz} - \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0} \frac{t_K - t}{t_K}}{\frac{dt}{dz}} - \vartheta \frac{c_W - c_E}{l_0 + (c_W - c_E)\,t} \tag{9a}$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$, genauer Ausdruck],

bzw. wenn wir an Stelle von (8) von der rohen Näherung (8a) ausgehen

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{W_S + W_G + mc_W}{m\,l_0} \cdot \frac{\frac{dt}{dz} - \left(\frac{dt}{dz}\right)_{t=0}}{\frac{dt}{dz}} \tag{9b}$$

[für Gefrierkurve; mit $t_0 = 0$, $\vartheta_0 = 0$; rohe Näherung].

Aus diesen Gleichungen entnehmen wir, daß wir auch $\frac{d\vartheta}{dt}$, d. h. die pro Grad Temperaturänderung eintretende Änderung des Anteils an gefrorenem Wasser als Funktion der jeweiligen Temperatur t, im ganzen Gefrierbereich angeben können, wenn (gemäß Abb. 1 und 2) t als Funktion der Zeit z gemessen ist.

Anstatt $\frac{d\vartheta}{dt}$ aus Gl. (9) zu berechnen, kann man ϑ als Funktion der Zeit z aus Gl. (8) bestimmen. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Berechnung und Versuchsdaten gibt hierbei die Forderung, daß gegen das Ende des Gefrierversuchs $\vartheta = 1$ werden muß, indem ja bei genügend tiefer Temperatur das sämtliche im System vorhandene Wasser in Form von Eis vorliegen wird. Aus $\vartheta(z)$ kann man dann den Parameter ϑ graphisch mit Hilfe von Abb. 1 und 2 als Funktion der

Temperatur auftragen und aus der so erhaltenen Kurve $\frac{d\vartheta}{dt}$ entnehmen. Die in dieser Weise gewonnenen Kurven für $\frac{d\vartheta}{dt}$ sind in Abb. 3 wiedergegeben.

Sehr große, theoretisch unendlich große Werte von $\frac{d\vartheta}{dt}$ beobachten wir im Punkte $t = 0$. Diesem Punkte bzw. diesem Kurventeil entspricht die Bildung des makroskopischen Außeneises (Kurvenbereich $C-D$ in Abb. 1 und 2). Im anschließenden Gebiet $D-E$ von Abb. 3 (entsprechend ebenfalls den Kurventeilen $D-E$ in Abb. 1

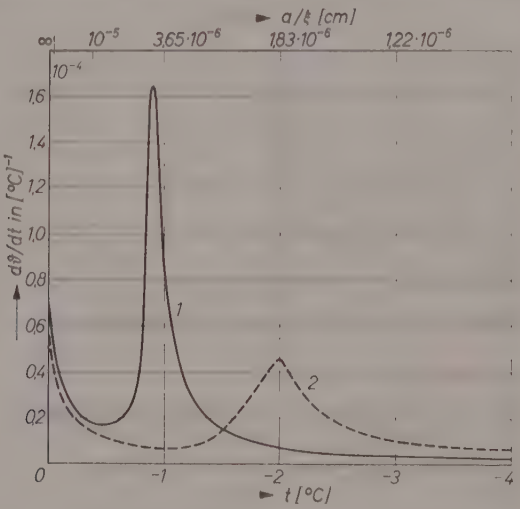


Abb. 3. $\frac{d\vartheta}{dt}$ = relative Menge des pro Grad Temperaturerniedrigung zur Kristallisation gelangenden Wassers. Kurve *1*: dissoziiertes Gel; Kurve *2*: undissoziiertes Gel

und 2) sinkt die Eisbildung fast auf Null ab, um im Intervall $E-F$ erneut ein Maximum zu erreichen. Im Falle des dissoziierten Gels liegt das stark ausgeprägte Maximum bei $-0{,}9\,°C$, während beim undissoziierten Gel ein flacheres Maximum bei $-2\,°C$ auftritt. Das Auftreten eines *Gefrierintervalls* an Stelle eines einheitlichen *Gefrierpunktes* für das im Gel befindliche Wasser ist, wie schon angedeutet wurde, dadurch zu deuten, daß infolge statistischer Unregelmäßigkeiten in der Gelstruktur beim Gefrieren im Innern des Gels Mikroeiskristalle etwas verschiedener Größe möglich sind. Wenn, wie schon

früher ausgeführt, der Schmelzpunkt eines Mikrokristalles von dessen Größe abhängig ist, so hat das Auftreten verschieden großer Mikrokristalle im Gel das Auftreten eines *Gefrierpunktspektrums*, wie es in Abb. 3 vorliegt, zur Folge. Umgekehrt muß auf Grund dieses Zusammenhanges die Beobachtung eines Gefrierpunktsspektrums einer Aussage über das beim Gefrieren des Gels auftretende Kristallgrößenspektrum gleichwertig sein.

3. Kristallgrößenspektrum der im Gel zur Ausscheidung gelangenden Mikroeiskristalle

In vorangegangenen Arbeiten ist die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kristallform und im Falle von *kubischen Kristallen* die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Kantenlänge und der Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Einbettungsflüssigkeit durch eine thermodynamische Betrachtung, welche analog zur bekannten Betrachtung der Abhängigkeit des Dampfdruckes von Flüssigkeiten von der Tropfengröße ist, festgestellt und für die Diskussion benützt worden[1,3–5]. Die Betrachtung soll nachstehend auch für den Fall von nicht kubischen Kristallen, welche jedoch beim Wachstum ihren Habitus behalten, d. h. in sich selbst geometrisch ähnlich bleiben, angegeben werden.

Die Größe des Mikroeiskristalles sei durch die Länge a einer bei gegebenem Habitus für den Kristall charakteristischen Kante gegeben. Das Volumen des Kristalles ist dann gleich

$$V = a^3 \cdot \varphi \tag{10}$$

und die Oberfläche gleich

$$F = 6a^2 \cdot \gamma, \tag{11}$$

dabei sind φ und γ von der Wahl der charakteristischen Kante und vom Kristallhabitus abhängig. Im Falle eines Würfels wäre $\varphi = 1$ und $\gamma = 1$. Zufolge von (10) und (11) ist die mit einer Änderung der Kantenlänge von a auf $a + da$ verbundene Änderung des Volumens bzw. der Oberfläche gleich

$$dV = 3a^2 \varphi da \tag{10a}$$

bzw.

$$dF = 12a\gamma\, da. \tag{11a}$$

Ist σ die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Einbettungsflüssigkeit, so ist, um die Kantenlänge des Mikroeiskristalls von a auf $a + da$ auf Kosten eines in derselben Flüssigkeit befindlichen Makroeiskristalles wachsen zu lassen, eine Arbeitsleistung von der Größe

$$dF \cdot \sigma = 12 a \gamma \, da \cdot \sigma \tag{12}$$

notwendig.

Ist anderseits ϱ die Dichte der kristallinen Substanz und M deren Molgewicht (im Dampfzustande), so erhalten wir eine Beziehung der Arbeitsleistung (12) zur Differenz der Dampfdrucke p_{mE} und $p_{\mu E}$ von Makroeis und Mikroeis, indem wir feststellen, daß wir den betrachteten Zuwachs der Kantenlänge des Mikroeiskristalles auf Kosten eines Makroeiskristalles in reversibler Weise dadurch vornehmen können, daß wir

$$dn = 3a^2 \varphi \frac{\varrho}{M} \, da \tag{13}$$

Grammoleküle Makroeis unter dem Druck p_{mE} verdampfen, den Dampf auf $p_{\mu E}$ komprimieren und denselben anschließend am Mikroeiskristall zur Kondensation bringen. Die hierfür insgesamt erforderliche mechanische Energie ist gleich

$$RT \, dn \ln \frac{p_{\mu E}}{p_{mE}} \simeq 3a^2 \varphi \frac{\varrho}{M} \frac{p_{\mu E} - p_{mE}}{p_{mE}} RT \, da . \tag{14}$$

Die Gleichsetzung von (12) und (14) liefert für den relativen Unterschied der Dampfdrucke von Mikro- und Makroeis die Beziehung

$$\frac{p_{\mu E} - p_{mE}}{\mu_{mE}} = \frac{12 \gamma \sigma}{3 a \varphi \varrho} \frac{M}{RT} \tag{15}$$

oder auch

$$p_{\mu E} = p_{mE} \left[1 + \frac{12 \gamma \sigma}{3 a \varphi \varrho} \frac{M}{RT} \right]. \tag{15a}$$

Die Verschiedenheit der *Schmelzpunkte* von Mikro- und Makroeis ergibt sich aus der Verschiedenheit der *Dampfdrucke* [gemäß (15a)] auf Grund der bekannten thermodynamischen Beziehung, wonach der Schmelzpunkt eines Kristalls die Temperatur ist, bei welcher die Dampfdrucke von Flüssigkeit und Kristall übereinstimmen. Ist T_0 die Schmelztemperatur des Makroeises und p_0 der Dampfdruck der Flüssigkeit sowie des Makroeises bei der Temperatur T_0; ist ferner A

die molekulare Verdampfungswärme der Flüssigkeit, Σ die Sublimationswärme des Eises, so gilt für den Dampfdruck p_{fl} der Flüssigkeit bei einer zu T_0 benachbarten Temperatur $T_0 + \delta T$ auf Grund der Dampfdruckgleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON

$$p_{fl} = p_0 \left(1 + \frac{\Lambda}{RT_0^2}\,\delta T\right) \tag{16}$$

und für den Dampfdruck des Makroeises p_{mE}

$$p_{mE} = p_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{RT_0^2}\,\delta T\right). \tag{16a}$$

Für den Dampfdruck des Mikroeises folgt aus (16a) und (15a)

$$p_{uE} = p_0 \left(1 + \frac{\Sigma}{RT_0^2}\,\delta T + \frac{12\,\gamma\sigma}{3a\,\varrho\varrho}\,\frac{M}{RT}\right). \tag{16b}$$

Durch Gleichsetzen von (16) und (16b) und Auflösen nach δT ergibt sich die Differenz δT, um die sich der Schmelzpunkt des Mikroeises vom Schmelzpunkt T_0 des Makroeises unterscheidet. Man erhält sofort

$$\delta T = -\frac{T_0}{\Sigma - \Lambda}\,\frac{12\cdot\sigma\gamma}{3a\,\varrho\varrho}\,M$$

oder, wenn wir berücksichtigen, daß

$$\frac{\Sigma - \Lambda}{M} = \frac{L}{M} = l \tag{17}$$

ist, wenn L die molekulare und l die spezifische Schmelzwärme bedeutet:

$$\delta T = -\frac{12}{3}\,\frac{T_0}{l\varrho}\,\frac{\gamma}{\varrho}\,\frac{\sigma}{a}. \tag{18}$$

Für den Fall kubischer Kristalle, für welche $\frac{\gamma}{\varrho} = 1$ ist, ist diese Beziehung (wie erwähnt) in früheren Arbeiten hergeleitet[5] und für die Auswertung von Gefrierkurven benützt worden[1,3,4]. Da die auf der rechten Seite der Beziehung (18) vorkommenden Parameter ihrer Natur nach positiv sind, entnimmt man dieser Beziehung, daß δT stets *negativ* ist. Das heißt Mikrokristalle besitzen stets einen tieferen Schmelzpunkt als Makrokristalle, und die Gefrierpunktserniedrigung ist um so größer, je größer die Grenzflächenspannung σ des Kristalles gegen die Schmelze ist, und weiterhin um so größer, je kleiner die linearen Abmessungen des Kristalls sind.

Um aus der beobachteten Gefrierpunktsdepression mit Hilfe der Beziehung (18) auf die Größe der im Gel ausgeschiedenen Mikroeiskristalle schließen zu können, haben wir die *Zahlenwerte* der Parameter einzusetzen. Da Messungen über die Grenzflächenspannung σ des Kristalls gegen die Schmelze im Falle von Wasser und Benzol nicht vorliegen, ist im Augenblick nur eine Abschätzung möglich. Die Grenzflächenspannung von Wasser gegen Luft ist bekanntlich gleich 72 dyn cm^{-2}. Zwischen Eis und Wasser besteht ein Dichteunterschied von 10%. Es wäre daher plausibel, für die Grenzflächenspannung von Wasser gegen Eis einen Wert von etwa 10% der Grenzflächenspannung des Wassers gegen Luft einzusetzen. Wir wollen daher für das folgende $\sigma = 10$ dyn cm^{-2} setzen. Außerdem benützen wir für $\frac{\gamma}{\varphi}$ den für kubische Kristalle gültigen Zahlenwert 1. Es ist möglich, daß σ etwas zu groß gewählt ist; anderseits wäre aber $\frac{\gamma}{\varphi}$ größer als 1, wenn die Kristalle anstatt Würfel längliche Prismen oder Nadeln bildeten.

Wenn wir bei einem geraden tetragonalen Prisma, bei welchem die Länge 4 mal größer als die Dicke ist, $a = V^{1/3}$ (also φ in Gleichung 10 gleich 1) setzen, so würde $\gamma = 3/\sqrt[3]{16}$ und damit $\frac{\gamma}{\varphi} = 1{,}18$, also von 1 nicht sehr verschieden werden.

Wenn wir zur Abkürzung für den Fall Eis—Wasser, wo $\sigma \simeq 10$ ist:

$$\frac{\gamma \cdot \sigma}{\varphi} = 10 \cdot \xi \tag{19}$$

und allgemein

$$a = V^{1/3} \tag{19a}$$

setzen, so wird ξ für unsere Gele vermutlich nicht stark verschieden von 1 sein.

Wenn wir jetzt in Beziehung (18) den Ausdruck (19) und die für Wasser gültigen Zahlenwerte der weiteren Parameter einsetzen, erhalten wir

$$\delta T = 3{,}65 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\xi}{a} \text{ Grad} \tag{20}$$

oder

$$\frac{a}{\xi} = 3{,}65 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\delta T} \text{ cm} \tag{20a}$$

oder, wenn ξ ungefähr gleich 1 gesetzt wird

$$a = 3{,}65 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\delta T} \text{ cm}. \tag{20b}$$

Grundsätzlich ist der in Gl. (19) definierte Faktor ξ bestimmbar, dann nämlich, wenn es gelingt, die Grenzflächenspannung von Eis gegen Wasser experimentell zu bestimmen.

Unter Vorbehalt einer späteren genaueren Bestimmung von ξ sind wir auf Grund von (20), (20a) oder (20b) in der Lage, jeder beobachteten Gefrierpunktsdepression δT eine bestimmte lineare Abmessung der bei dieser Temperatur zur Ausscheidung gelangenden Kristalle zuzuordnen und somit auch jedem *Gefrierintervall* ein *Kristallgrößenintervall*. In Abb. 3 und 4 ist dies dadurch zum Ausdruck gebracht, daß an der Abszissenachse die Gefriertemperatur und unterhalb davon die den Gefriertemperaturen entsprechenden Werte von $\frac{a}{\xi}$ (also die ungefähren a-Werte) angegeben sind.

Der aus Kurve 1 von Abb. 3 zu entnehmenden Aussage, daß

$$\int_{t=-0,8}^{-1,1} \frac{d\vartheta}{dt}\, dt \simeq 0{,}6 \qquad (21)$$

ist, d. h. daß 60% des im dissoziierten Gel zur Ausscheidung gelangenden Geleises zwischen $t = -0{,}8$ und $t = -1{,}1\,^\circ\mathrm{C}$ ausfriert, würde also gemäß der unterhalb der Abszissenachse angebrachten $\frac{a}{\xi}$-Skala die Aussage entsprechen, daß die genannten 60% des im dissoziierten Gel zur Ausscheidung gelangenden Eises $\frac{a}{\xi}$-Werte zwischen $4{,}56 \cdot 10^{-6}$ bis $3{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm besitzen.

4. Bestimmung der Maschenweite des Geldgerüstes aus den mechanischen Eigenschaften der Gele

Wenn wir im vorigen Abschnitt zur Aussage gelangten, daß die lineare Abmessung für die meisten der im dissoziierten Gel zur Ausscheidung gelangenden Eiskristalle in der Nähe von $a = 4 \cdot 10^{-6}$ cm liegt, so ist es interessant, diese Größe zu vergleichen mit der *Maschenweite*, welche sich für das aus Molekülfäden gebildete Gerüst *desselben* Gels aus dem am Gel gemessenen *Elastizitätsmodul* ergibt.

Zur experimentellen Bestimmung des Elastizitätsmoduls wurde ein Streifen des dissoziierten Gels durch Anhängen von Gewichten auf Dehnung beansprucht und die jeweilige Längenänderung mit Hilfe eines Kathetometers bestimmt. Aus den am *dissoziierten* Gel vorgenommenen Messungen ergab sich für den Elastizitätsmodul $E_{diss} = 1{,}7 \cdot 10^6$ dyn cm^{-2}. Der Elastizitätsmodul des undissoziierten

Gels ließ sich nicht bestimmen, da nach dem Anbringen der Gewichte die Endlängen nur äußerst langsam erreicht wurden und da sich nach dem Entlasten die ursprüngliche Länge nicht mehr genau einstellte. Eine weitere Besonderheit des undissoziierten gequollenen Gels besteht darin, daß es leicht trübe ist, während das dissoziierte Gel völlig klar erscheint. Die beobachtete Trübheit dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im Innern des undissoziierten Gels mikroskopisch kleine Bezirke verschiedener Dichte und daher mit verschiedenen Brechungsexponenten auftreten, indem z. B. eine gewisse Verklebung von Netzbögen des Gelgerüstes auftritt. Wir werden später sehen, daß sich diese Anomalie des Netzwerkes nicht nur auf das elastische Verhalten des undissoziierten Gels auswirkt, sondern auch auf die nach dem Gefrieren an den Gelen auftretenden Gefrierschäden.

Aus dem Elastizitätsmodul des dissoziierten Gels läßt sich nun (auf Grund der Theorie der Kautschukelastizität)[6] die Maschenweite des Netzwerkes berechnen. Bereits in einer früheren Arbeit[3b] wurde eine Beziehung abgeleitet, nach welcher das mittlere Abstandsquadrat $\overline{h_g^2}$ zweier Vernetzungspunkte in einem gequollenen Netzwerk bestimmt werden kann; und zwar gilt nach der dort angegebenen Gl.(7):

$$\overline{h_g^2} = \frac{3\,RT\,A_m\,b}{M_g}\,\frac{q^{1/3}}{E_g}. \qquad (22)$$

Dabei bedeutet R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, A_m die Länge des statistischen Fadenelementes, b die Länge und M_g das Molekulargewicht des Grundmoleküls. q bzw. E_g ist der Quellungsgrad bzw. der Elastizitätsmodul des Gels.

Setzen wir für das dissoziierte Gel die entsprechenden Zahlenwerte ein ($q = 24{,}9$, $E_g = 1{,}7 \cdot 10^{-6}$ dyn cm^{-2}, $A_m = 14 \cdot 10^{-8}$ cm, $b = 2{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm und $M_g = 60$ [letzteres als Mittelwert des Grundmolgewichts für das aus Polyacrylsäure und Polyvinylalkohol bestehende Netzwerk]) und setzen wir weiterhin $R = 8{,}3 \cdot 10^7$ erg Grad^{-1} Mol^{-1} und $T = 273\,°$K, so folgt für das mittlere Abstandsquadrat zweier Vernetzungspunkte im dissoziierten Gel

$$(\overline{h_g^2})_{diss} = 9 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}. \qquad (22a)$$

[6] W. Kuhn, Kolloid-Z. **76** (1936) 258; W. Kuhn, R. Pasternak und H. Kuhn, Helv. chim. Acta **30** (1947) 1705; siehe auch P. J. Flory and J. Rehner, J. chem. Physics **11** (1943) 521; **12** (1944) 412.

Wenn die Größe der im Gel zur Ausbildung gelangenden Kristalle durch das Netzwerk der Molekülfäden begrenzt wird, so ist zu beachten, daß die *Netzbogen* auch im vernetzten Gel gewisse BROWNsche Bewegungen ausführen und so den wachsenden Eiskristallen teilweise ausweichen können, daß jedoch die Vernetzungspunkte, in denen je 4 Netzbogen zusammenkommen, im Gel *festliegen*. Es kann darum die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat (22) oder (22a) der Endpunkte eines Netzbogens als *ungefähre Begrenzung der Größe der im Gel möglichen Kristalle betrachtet werden*. Unter dieser Annahme ergibt sich für die Kantenlänge der im dissoziierten Gel möglichen störungsfreien Kristalle

$$a_{diss} = \sqrt{(\overline{h^2})_{diss}} = 3 \cdot 10^{-6}\,\text{cm}. \tag{23}$$

Führen wir diesen Wert in (20) ein, so folgt

$$\delta T_{diss} = 1{,}2 \cdot \xi\,°\text{C}. \tag{24}$$

Mit $\xi = 1$ ergibt sich daraus $\delta T_{diss} = 1{,}2\,°\text{C}$, ein Wert, der recht gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 0,9 °C übereinstimmt. Siehe Tab. 1.

Tabelle 1. *Zusammenstellung der aus dem mechanischen Verhalten der Gele ermittelten, die Gelgerüste charakterisierenden Größen*

	dissoziiertes Gel	undissoziiertes Gel
q (Quellungsgrad)	24,9	4,3
E (Elastizitätsmodul, dyn cm^{-2})	$1{,}7 \cdot 10^6$	—
$\sqrt{\overline{h_g^2}}$ (Maschenweite des Gels)	$3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
δT_{ber} (Gefrierpunktsdepression, berechnet aus (20) mit $\xi = 1$ und $a = \sqrt{\overline{h_g^2}}$)	1,2 °C	2,2 °C
δT_{beob} (beobachtete Gefrierpunktsdepression)	0,9 °C	2,0 °C

Um auch für das undissoziierte Gel die entsprechende Größe a_{undiss} zu erhalten, berücksichtigen wir, daß sich die Gele nur im Quellungsgrad aber nicht in bezug auf die Zahl der pro Gramm Gelbildner vorhandenen Vernetzungspunkte unterscheiden. Gegenüber dem dissoziierten Gel besitzt das undissoziierte Gel einen 5,77mal kleineren Quellungsgrad, so daß alle Linearabmessungen und damit auch der Abstand der einen gegebenen Netzbogen begrenzenden Vernetzungs-

punkte im undissoziierten Gel um einen Faktor $\sqrt[3]{5,77} = 1,8$ gegenüber dem dissoziierten Gel herabgesetzt sind. Es ergibt sich damit

$$a_{undiss} = \frac{a_{diss}}{1,8} = 1,7 \cdot 10^{-6}\ \text{cm} \tag{25}$$

und weiter durch Einsetzen in (20):

$$\delta T_{undiss} = 2,2 \cdot \xi\,^{\circ}\text{C}. \tag{26}$$

Mit $\xi = 1$ folgt $\delta T_{undiss} = 2,2\,^{\circ}\text{C}$. Auch dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 2,0 °C.

5. Zugbeanspruchung der das Wachstum der Mikrokristalle behindernden Gelfäden

Die zahlenmäßige Übereinstimmung zwischen der aus den Abkühlungskurven einerseits, aus dem E-Modul anderseits bestimmten linearen Abmessungen der im Innern der *wäßrigen* Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure *Gele* möglichen *Mikrokristalle* und die entsprechende Übereinstimmung im Falle von verschieden stark vulkanisiertem *in Benzol gequollenem Kautschuk* zeigt erneut die Berechtigung unserer Deutung, so daß eine *Verfeinerung des Bildes* durch zusätzliche Überlegungen berechtigt ist. Die Verfeinerungen und Ergänzungen bestehen einerseits in dem Hinweis, daß dann, wenn die Netzbogen das Weiterwachsen eines betrachteten Mikrokristalls verhindern, umgekehrt von dem am Wachstum behinderten Kristall *eine Kraft auf den behindernden Netzbogen* ausgeübt wird und zweitens in dem Hinweis, daß das beim Gefrieren im Innern des Gels entstehende Konglomerat von Mikrokristallen unter allen Umständen gegenüber Makroeis *unstabil ist*. Letzteres hat zur Folge, daß verschiedene Mechanismen ins Spiel kommen dürften, *um das Mikroeis schnell oder langsam in Makroeis umzuwandeln*. Auf beide Punkte ist in früheren Arbeiten hingewiesen worden[5]. Insbesondere wurde gezeigt, daß ein im Wachstum behinderter Mikroeiskristall bei genügender Erniedrigung der Temperatur den behindernden Gelfaden umwachsen wird, und daß er bei einer Temperatur, die für die Umwachsung fast oder gerade nicht mehr hinreicht, auf den umspannenden Faden eine Kraft von der Größe

$$\mathfrak{K} = a \cdot \sigma_{Kr,\,fl} \tag{27}$$

(unabhängig von der Dicke des Fadens) ausübt. Es wäre dies eine Kraft, welche für $a = 3 \cdot 10^{-6}$ cm; $\sigma_{Kr,\,fl} = 10$ Erg cm^{-2} und für einen Faden von $6 \cdot 10^{-16}$ cm^2 Querschnitt einer Zugkraft von $5 \cdot 10^{10}$

Dyn cm^{-2} entspricht, was die Reißfestigkeit von bestem Stahl um das 10fache übertrifft.

Es ist auf Grund dieser Betrachtungen einmal mit einem Zerreißen der Netzbögen, d. h. mit einer ganzen oder teilweisen Zerstörung der Gelstruktur beim Gefrieren und daneben, unabhängig von einem eventuellen Zerreißen der Netzbögen (auf Grund des höheren Dampfdruckes der Mikrokristalle), mit einer Instabilität des zunächst gebildeten Mikroeises zu rechnen.

Es zeigt sich, daß beide Phänomene deutlich in Erscheinung treten.

Die großen, gemäß Gl.(27) von Mikrokristallen auf die sie umspannenden Fäden ausgeübten Kräfte dürften im Falle von Gelen, bei denen die Vernetzung durch schwache VAN DER WALSsche Kräfte bewirkt wird, schon bei geringer Unterkühlung eine Sprengung der Vernetzung des umspannenden Fadens zur Folge haben. Damit wäre die Freigabe des Kristallwachstums und eine Herabsetzung oder sogar ein Verschwinden der anomalen Gefrierpunktsdepression herbeigeführt. Durch eine solche, gegenüber den Kräften des Kristalles geringe Intensität der die Vernetzung bewirkenden VAN DER WALSschen Kräfte dürfte die von uns und andern gemachte Beobachtung zu deuten sein, daß beispielsweise bei *Gelatine-Gelen* eine anomale Gefrierpunktsdepression *nicht* beobachtet wird.

Aber auch bei den Polyvinylalkohol-Polyacrylsäure-Gelen zeigt die nachstehend zu beschreibende Beobachtung von *Gefrierschäden*, daß beim Abkühlen der Gele eine teilweise Zerstörung der das Gel aufbauenden Netzbögen, und daneben (auch wenn letztere ausbleibt) eine *Gefriertrocknung des Gels* eintreten kann.

Die Tatsache, daß eine Sprengung von Netzbogen beim Gefrieren eines Gels stattfindet, ergibt sich aus dem Vergleich der ersten, mit der zweiten, dritten usw. Abkühlungskurve, d. h. beim Vergleich der ersten Abkühlungskurve mit der Abkühlungskurve des bereits einmal oder mehrmals gefrorenen und jeweils wieder aufgetauten Probekörpers. Weitere Hinweise gibt der Vergleich der Abkühlungs- und der Auftaukurven.

6. Abkühlungs- und Auftau-Kurven; Gefrierschäden

In den Abb. 1 und 2 sind neben den ersten Gefrierkurven γ_1 des dissoziierten und des undissoziierten Gels auch die entsprechenden Taukurven τ und die zweiten Gefrierkurven γ_2 dargestellt.

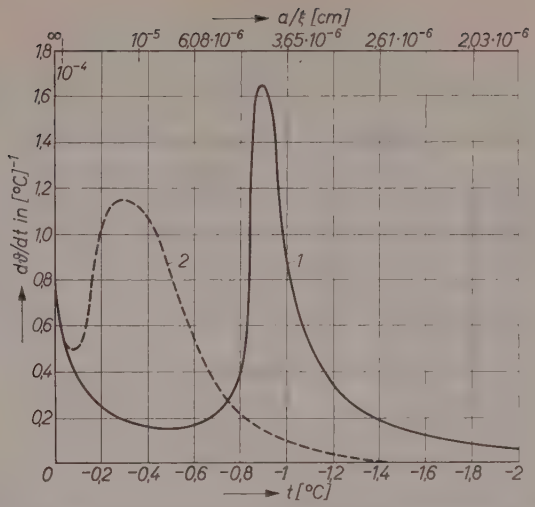


Abb. 4. $\frac{d\vartheta}{dt}$ = relative Menge des pro Grad Temperaturerniedrigung zur Kristallisation gelangenden Wassers. Dissoziiertes Gel. Kurve *1*: beim ersten Gefrieren; Kurve *2*: beim zweiten Gefrieren

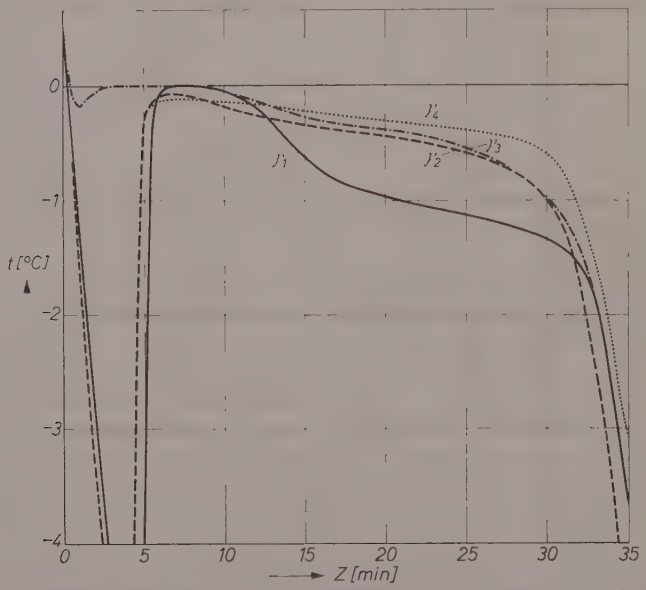


Abb. 5. Verlauf von vier aufeinanderfolgenden, an derselben Probe des dissoziierten Gels aufgenommenen Gefrierkurven. Temperatur des Kältebades −16,5 °C

Die Taukurven τ wurden gleich anschließend an das erste Gefrieren aufgenommen, in dem das Kältebad (−16,5 °C) durch ein Wärmebad von +15 °C ersetzt und der Temperaturverlauf im Gel verfolgt wurde. Nach Beendigung der Taukurven und vor Beobachtung der zweiten Gefrierkurve γ_2 wurde das Gel zwecks Wiederherstellung eines genauen thermodynamischen Gleichgewichts mit dem Quellungsmittel während ca. 1 Stunde in Leitfähigkeitwasser von 0 °C eingetaucht. Es wurde

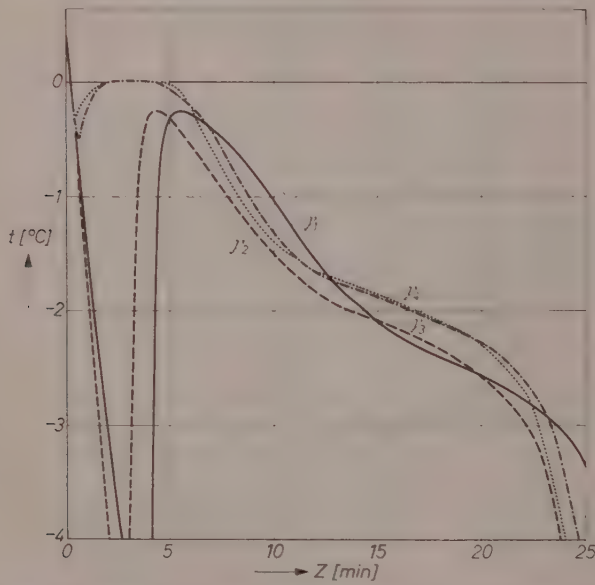


Abb. 6. Verlauf von vier aufeinanderfolgend an derselben Probe des undissoziierten Gels aufgenommene Gefrierkurven

damit erreicht, daß bei der Beobachtung der Gefrierkurven γ_1 und γ_2 in Hinsicht auf den thermodynamischen Zustand des Quellungsmittels im Gel die gleichen Bedingungen herrschten. *Bemerkung:* Die Wiederherstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes mit dem Quellungsmittel im Anschluß an beispielsweise den ersten Gefrier- und Auftauvorgang erwies sich als notwendig, indem nach dem Gefrieren und dem nachfolgenden Auftauen infolge der eingetretenen Gefrierschäden in derselben Einbettungsflüssigkeit ein anderer (größerer) Quellungsgrad als vor dem Gefrieren erreicht wurde.

In Abb. 1 ist für das dissoziierte, in Abb. 2 für das undissoziierte Gel je die erste Abkühlungskurve γ_1, die darauf folgende Taukurve τ_1 und die wiederum hieran anschließende zweite Abkühlungskurve eingetragen. In Abb. 4 sind die auf Grund der Abkühlungskurven γ_1 und γ_2 von Abb. 1 berechneten Kristallgrößenspektren (bzw. der $\frac{d\vartheta}{dt}$-Spektren) für das dissoziierte Gel aufgetragen. Abb. 5 gibt die erste bis vierte der Reihe nach unter denselben Bedingungen am selben Versuchskörper beim dissoziierten Gel beobachtete Gefrierkurve und Abb. 6 das Entsprechende für das undissoziierte Gel wieder.

7. Vergleich aufeinanderfolgender Gefrierkurven

Die Betrachtung dieser Kurven zeigt, daß, insbesondere beim dissoziierten Gel (Abb. 1 und 5), und bis zu einem gewissen Grade auch beim undissoziierten Gel, ein starker Unterschied der aufeinanderfolgenden am selben Präparat zu beobachtenden Gefrierkurven auftritt. Man stellt fest, daß die Gefrierpunktsdepression bei aufeinanderfolgenden am selben Probekörper unter denselben Bedingungen durchgeführten Gefrierversuchen regelmäßig abnimmt. Die Abnahme deutet auf eine beim Gefrieren an den Probekörpern eintretende *irreversible Änderung*, und zwar, wie insbesondere in Abb. 4 zum Ausdruck kommt, *auf eine Erhöhung der linearen Abmessungen der beim Gefrieren des Gels möglichen Eiskristalle*. Tatsächlich erkennt man aus Abb. 4, daß der Schwerpunkt des Gelgefrierintervalls von $-0{,}9\,^\circ$C beim ersten Gefrieren auf $-0{,}3\,^\circ$ beim zweiten Gefrieren verschoben bzw. daß der a/ξ-Wert von $4 \cdot 10^{-6}$ cm auf $12 \cdot 10^{-6}$ cm erhöht wurde. Gleichzeitig zeigt Abb. 4, daß mit der Erhöhung von a eine Verbreiterung des Kristallgrößenspektrums eingetreten ist. Diese Änderungen lassen sich sofort auf Grund der im vorigen begründeten Erwartung verstehen, daß die Netzbögen des Gels in bestimmten Phasen des Gefriervorganges einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt und dementsprechend gesprengt werden können. Durch die Sprengung eines Teils der Netzbögen wird der Raum für die Ausbildung ungestörter Kristalle größer und dementsprechend die Gefrierpunktsdepression beim nächstfolgenden Gefrieren erniedrigt.

Die Tatsache, daß das dissoziierte Gel beim Gefrieren Veränderungen erleidet, erkennt man äußerlich daraus, daß die zunächst klare Gelfolie nach erfolgtem Gefrieren und Wiederauftauen trübe geworden ist. Die Trübung zeigt das Auftreten von optischen

Unhomogenitäten an, welche offenbar auf die Lunker zurückzuführen sind, welche durch Sprengung einzelner Netzbogen im Innern des Gels entstanden sind. Das beim Gefrieren insbesondere beim dissoziierten Gel auftretende Zerreißen einzelner Netzbogen ist, wie wir bemerken, außer in der Trübung und im Unterschied zwischen den aufeinanderfolgenden Gefrierpunktsdepressionen auch aus dem Quellungsverhalten und dem elastischen Verhalten der Probekörper zu erkennen, indem nach jedem Gefrieren (und nachfolgenden Einwässern) der Quellungsgrad größer und der E-Modul kleiner als vorher ist. Siehe Tab. 2.

Tabelle 2. *Veränderung des E-Moduls und des Quellungsgrades des dissoziierten Gels bei wiederholtem Gefrieren*

Elastizitätsmodul	E (dyn cm^{-2})	q
Vor dem Gefrieren	$1{,}7 \cdot 10^6$	24,9
Nach dem 1. Gefrieren	$1{,}32 \cdot 10^6$	30,15
Nach dem 2. Gefrieren	$1{,}16 \cdot 10^6$	31,9
Nach dem 3. Gefrieren	$1{,}08 \cdot 10^6$	33,1

Interessanterweise ist die durch das Gefrieren bewirkte, auf Zerreißung von Netzbogen beruhende Veränderung der Geleigenschaften beim nicht dissoziierten Gel viel weniger ausgeprägt als beim dissoziierten Gel. Tatsächlich sind die Unterschiede zwischen aufeinanderfolgenden Gefrierkurven gemäß Abb. 2 und 6 weniger ausgeprägt als bei Abb. 1 und 5. Es tritt beispielsweise in Abb. 2 nur eine geringe Verschiebung des Gefrierintervalls beim Übergang von γ_1 zu γ_2 ein. Es ist wahrscheinlich, daß dieses unterschiedliche Verhalten der dissoziierten und undissoziierten Gele durch schon beim Beginn des Gefriervorganges vorhandene Unterschiede im Zustand des Netzwerkes zu verstehen ist. Wie schon erwähnt wurde, enthalten dissoziiertes und undissoziiertes Gel pro cm^3 Trockensubstanz *gleich, viele Vernetzungspunkte.* Die beiden Gelkörper (dissoziiert und undissoziiert) unterscheiden sich nur, dafür aber wesentlich, im Quellungsgrad, und zwar in dem Sinn, daß die Netzbögen im stark gequollenen dissoziierten Gel relativ gerade gestreckt und gespannt sind, während sie im schwächer gequollenen nicht-dissoziierten Gel in sich gefaltet und nicht mechanisch gespannt sind. Beim Wachsen eines im Gel entstandenen Kristallkeims können infolgedessen die Netzbögen des dissoziierten Gels relativ schlecht ausweichen, so daß es

hier beim Gefrieren des Gels zum Zerreißen der Netzbögen kommt, während die Gefrierschäden im stärker geknäuelten Netzwerk des undissoziierten Gels infolge der vorhandenen größeren Ausweichmöglichkeiten viel schwächer sind.

8. Vergleich von Gefrierkurven und Auftaukurven

Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß die Gefrierpunktsdepression bei mehrmaligem, abwechselndem Gefrieren und Auftauen desselben Probekörpers zwar schrittweise immer kleiner wird, daß aber doch die Unterschiede zwischen aufeinanderfolgend beobachteten Depressionen absolut und relativ kleiner werden. Es wird also, insbesondere beim dissoziierten Gel, bei oftmaligem Wiederholen des Gefriervorganges ein Endzustand erreicht, in welchem die Gefrierpunktsdepression klein geworden, aber endlich geblieben ist.

Die in Abb. 1 und 2 eingetragenen je mit τ_1 bezeichneten ersten Auftaukurven, die in unmittelbarem Anschluß an die mit γ_1 bezeichneten ersten Gefrierkurven aufgenommen wurden, *müßten den* γ_1 *Kurven genau entsprechen, wenn* das Kristallgrößenspektrum im Gel während des Gefrier- und des nachfolgenden Auftauvorganges konstant bliebe. Es müßte bei einer bestimmten Temperatur die Neigung der Auftaukurve mit entgegengesetztem Vorzeichen gleich der Neigung der vorher gemessenen Gefrierkurve sein. Wie der Vergleich der τ_1- und γ_1-Kurven von Abb. 1 und insbesondere auch von Abb. 2 zeigt, ist dies *nicht* der Fall. Der flache Teil der Auftaukurve liegt wesentlich höher als der flache Teil der Gefrierkurve. Dies zeigt, daß beim Erwärmen des gefrorenen Systems die Schmelzwärme bei einer höheren Temperatur, als es beim Abkühlungsvorgang der Fall war, in Erscheinung tritt. Nun stellt in Abb. 1 und 2 die schwach gestrichelte Kurve w die Erwärmungskurve dar, welche *theoretisch* unter der Voraussetzung verwirklicht würde, daß die dem System vom Wärmebad zugeführte Energie nur zur Erhöhung der Temperatur des Systems und in keiner Weise für die Ermöglichung von Schmelzvorgängen im Innern des Gels verwendet würde. Der Vergleich der τ_1-Kurve mit der Kurve w zeigt nun, daß eine Abweichung zwischen τ_1- und w-Kurve im Falle des dissoziierten Gels bereits bei $-2\,°C$ und im Falle des undissoziierten Gels bereits bei $-3\,°C$ merklich wird und auf einen im Gel bei diesen Temperaturen einsetzenden Schmelzvorgang hinweist. Die durch den Schmelzvorgang im Gel bewirkte Abnahme der

Erwärmungsgeschwindigkeit ist aber (bei $-2°$ bzw. $-3°$) zunächst klein und wird erst oberhalb der Temperaturen, welche dem Gefrierintervall E—F der γ_1-Kurve entspricht, stark ausgeprägt.

Es hat zwar der Vergleich der ersten mit der zweiten Gefrierkurve (γ_1 mit γ_2) insbesondere beim dissoziierten Gel (Abb. 1) gezeigt, daß bereits beim ersten Gefrieren des Gels ein Teil der Netzbögen zerrissen wird mit der Folge, daß beim zweiten Abkühlen sofort größere Kristalle als beim ersten Abkühlen möglich sind und bis zu einem gewissen Grade ist anzunehmen, daß das Zerreißen der Netzbögen im stark gekühlten Gel in dem letzteren bereits zur Bildung größerer Kristalle Anlaß gibt, welche, da sie größer sind, eine kleinere Schmelzpunktsdepression haben. Es würde dies insbesondere bei dissoziierten Gelen den Umstand, daß die τ_1-Kurve im ganzen höher als die γ_1-Kurve liegt, wenigstens teilweise erklären. Diese Erklärung, welche für den Fall des dissoziierten Teils teilweise, aber doch auch nur teilweise zutreffen dürfte, kommt im Falle des undissoziierten Gels, bei welchem die Gefrierschäden klein sind, praktisch in Wegfall.

Die Diskussion hierüber, d. h. die Deutung der Unterschiede zwischen Gefrier- und Auftaukurven wird in wesentlichen Punkten ergänzt durch weitere, inzwischen von R. BLOCH angestellte Beobachtungen, über welche demnächst ausführlich berichtet werden soll und auf deren Hauptergebnis wir schon hier kurz hinweisen wollen. Es handelt sich um Abkühlungskurven mit zeitweiser Unterbrechung des Wärmeentzuges sowie um das Ergebnis von röntgenometrischen Beobachtungen. Die Gesamtheit dieser Beobachtungen zeigt, wie hier vorweggenommen sei, daß die Vorgänge beim Auftauen nicht einfach die Umkehrung der beim Abkühlen eintretenden Vorgänge sind, indem das primär gebildete Mikrogeleis durch im weiteren Verlauf des Gefrierens eintretende Vorgänge in Makroeis umgewandelt wird.

Einer der in Frage kommenden Vorgänge, das Abwandern von Mikroeis aus dem Innern an die Oberfläche des Gelkörpers, unter Bildung von Makroeis, ist schon in vorangehenden Arbeiten erwähnt und, insbesondere bei in Benzol gequollenen Kautschukgelen, nachgewiesen worden[3a]. Es wurde dort gezeigt, daß das gefrorene Gel, auch wenn keine Gelschäden auftreten, nach dem Auftauen teilweise entquollen (gewissermaßen gefriergetrocknet) ist, und daß das Gel erneut ins Lösungsmittel gelegt werden muß, damit die zweite Abkühlungskurve der ersten nahe kommt.

Der zweite und wie wir glauben besonders wichtige, in bisherigen Arbeiten nicht besprochene Effekt besteht in einer *sekundären Umwandlung des im Gelinnern befindlichen Mikroeises*. Ein solcher Effekt wird nahegelegt durch die in einer der früheren Arbeiten durchgeführten Überlegung[5], wonach ein Gelfaden, der einen Kristall umspannt, zunächst dessen Wachstum behindert, bei genügender Abkühlung aber durch das Eis *umwachsen* wird, so daß der Gelfaden zum Schluß gewissermaßen in einem Makrokristall eingeschlossen ist. Auf diesen zweiten Effekt, welcher von einer Umkristallisation oder Rekristallisation des primären Geleises begleitet sein kann oder auf eine solche hinausläuft, soll hier unter Vorwegnahme der gemeinsam mit R. Bloch erhaltenen Ergebnisse schon jetzt hingewiesen werden.

Im Zusammenhang mit diesen die Metastabilität des Mikroeises betreffenden Feststellungen sei auch auf Versuche von G. Kanig[7] hingewiesen, welcher aus dem volumetrischen Verhalten des Probekörpers beim Auftauvorgang zu mit den unsrigen ähnlichen Ergebnissen über das Kristallgrößenspektrum beim Schmelzvorgang kommt. Die zum Teil lebhafte Kritik, die dabei unserer in früheren Arbeiten veröffentlichten Deutung der Abkühlungskurven zuteil wird, ist uns insofern nicht verständlich, als sich die von ihm vorgeschlagene Deutung mit unseren Erklärungen doch weitgehend deckt. Es ist beispielsweise die von Herrn Kanig für die Wachstumsbehinderung und Gefrierpunktsdepression eines von einem oder mehreren Molekülfäden umspannten Mikrokristalles gegebene Betrachtung recht ähnlich den von W. Kuhn angestellten Überlegungen[5]. Eine Diskussion darüber, ob die Abkühlungskurve oder die Auftaukurve den „wahren" Sachverhalt angibt, hat wohl keine praktische Bedeutung, weil sowohl die Abkühlungskurven als auch die Auftaukurven reproduzierbar und daher in gleicher Weise „wahr" sind, sich aber auf verschiedene momentane Zustände eines Systems beziehen.

[7] G. Kanig, Kolloid-Z. **173** (1960) 97.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 316–332 (1961)

Über das Auftreten von mehreren Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen*

Von

G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss**

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. Mai 1961)

Die charakteristische, meist langwelligste Absorptionsbande von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen wird auf Grund theoretischer Vorstellungen von Mulliken[1] und zahlreicher experimenteller Ergebnisse der letzten Jahre (siehe die Zusammenfassungen[2]) als Elektronenüberführungsbande gedeutet. Ihre spektrale Lage ist damit näherungsweise durch

$$h\nu_{CT} = I - E_A - E_C \qquad (1)$$

bestimmt. I ist die Ionisierungsenergie der Donatorkomponente, E_A die Elektronenaffinität der Akzeptorkomponente, E_C die Coulombsche Bindungsenergie des angeregten Komplexes.

In einer Reihe von Fällen wurden zwei oder sogar drei charge transfer-Banden (CT-Banden) beobachtet. Nach Gl. (1) sind prinzipiell drei Erklärungsmöglichkeiten für das Auftreten von zwei Banden denkbar:

1. Zwei Ionisierungsenergien I der Donatorkomponente. Die höhere Ionisierungsenergie, die nach (1) zu der kurzwelligeren Elektronenüberführungsbande Anlaß gibt, ist dadurch bedingt, daß das

* XXI. Mitteilung über Elektronenüberführungsbanden und die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie. — XX. Mitteilung: J. Czekalla und K.-O. Meyer, Z. physik. Chem. Neue Folge 27 (1961) 185.

** Auszug aus der Dissertation G. Reuss, Würzburg 1961.

[1] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 811.

[2] S. P. McGlynn, Chem. Reviews 58 (1958) 1113. — G. Briegleb und J. Czekalla, Angew. Chem. 72 (1960) 401. — G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer-Verlag, Berlin 1961.

bei der Ionisierung gebildete Kation gleichzeitig in einen angeregten Zustand gehoben wird. Dem entspricht die Ionisation eines Elektrons aus dem obersten oder einem tiefer liegenden besetzten Niveau des Grundzustandes des Donators[3,4].

2. Zwei Elektronenaffinitäten E_A der Akzeptorkomponente (Bildung eines angeregten Akzeptoranions).

3. Zwei unterschiedliche Coulombsche Energien E_C. Dies setzt voraus, daß zwei Komplexisomere mit unterschiedlicher Orientierung der beiden Komponenten zueinander existieren.

Für eine Gruppe von EDA-Komplexen mit Doppelbanden, nämlich für die Molekülverbindungen mit substituierten Benzolen als Donatorkomponente, ist die Deutung 1. weitgehend sichergestellt. Orgel[4] hat theoretisch zeigen können, daß der entartete (E_{1g}) Grundzustand des Benzolkations durch Substituenten aufspaltet, d. h. in den substituierten Benzolkationen existiert ein vom Grundzustand nur wenig entfernter angeregter Zustand. Die gleichzeitige Anregung des Kations in diesen Zustand bei der Ionisierung führt zu einem zweiten, im Vergleich zur normalen Ionisierungsenergie nur wenig größeren Ionisierungspotential, das nach (1) eine zweite CT-Bande bedingt.

Es ergibt sich theoretisch[4], daß die Größe der Aufspaltung und damit der Abstand der beiden CT-Maxima von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängt. Bei gleichen Substituenten ist die Aufspaltung z. B. für 1,4- und 1, 2, 4, 5-substituierte Derivate am größten. Bei gleicher Zahl und Stellung der Substituenten nimmt sie in der Reihenfolge CH_3, OR, NH_2, $N(CH_3)_2$ zu.

Die experimentelle Erfahrung ist damit in guter Übereinstimmung. Mit Methylbenzolen als Donatoren ist die Existenz von Doppelbanden nur bei *p*-Xylol und Durol deutlich nachweisbar[5,6,3], zum Teil nur bei tiefer Temperatur[7], weil der Abstand der Maxima nur gering ist. Sehr deutlich ist dagegen die Aufspaltung z. B. bei Trinitrobenzol-o-Phenylendiamin[8] oder in den Chloranil-Komplexen von Methoxybenzolen[9].

---

[3] G. Briegleb und J. Czekalla, loc. cit. Anm.[2].

[4] L. E. Orgel, J. chem. Physics **23** (1955) 1352.

[5] N. Smith, Dissertation, Chicago 1954.

[6] R. E. Merrifield and W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2778.

[7] J. Czekalla, G. Briegleb und W. Herre, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 712.

[8] A. Bier, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75** (1956) 866; Dissertation, Amsterdam 1954.

[9] A. Kuboyama, Nippon Kagaku Zasshi **81** (1960) 558.

Die beobachtete Aufspaltung ist auch hier in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Eine zweite Kategorie von Molekülverbindungen mit zwei oder drei Elektronenüberführungsbanden enthält unsubstituierte höhere aromatische Kohlenwasserstoffe als Donatorkomponente[6,3,9]. In der

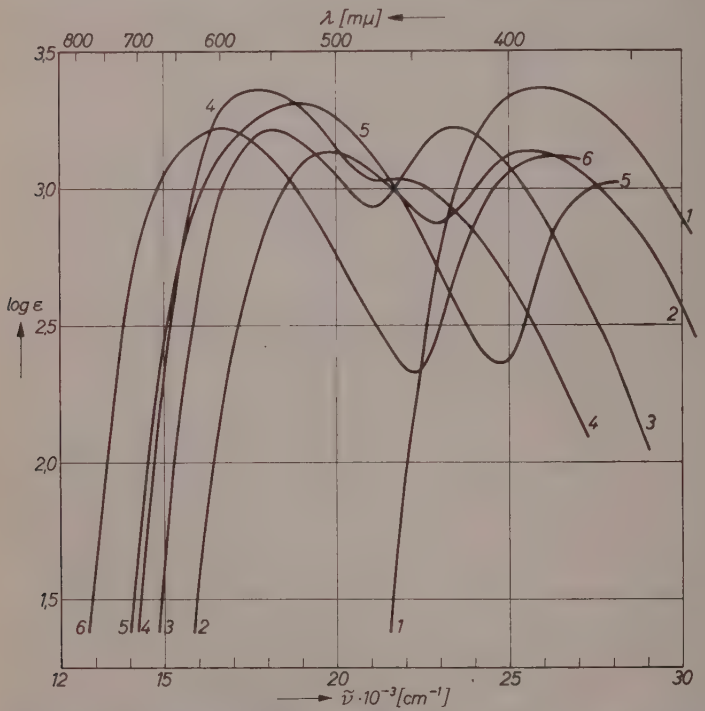


Abb. 1. Molare Absorptionskurven (in CCl_4 bei 20 °C) von Komplexen des Tetracyanäthylens mit folgenden Donatoren: *1* = Benzol; *2* = Diphenyl; *3* = Naphthalin; *4* = Triphenylen; *5* = Phenanthren; *6* = Stilben

vorliegenden Arbeit wird versucht, für diese Gruppe, zunächst von der experimentellen Seite her, eine Entscheidung zwischen den drei genannten Möglichkeiten zu erreichen.

Methodisches

Um auch die kurzwelligeren *CT*-Banden ohne Störung durch die Eigenabsorption der Komponenten messen zu können, ist es notwendig, einen Akzeptor zu verwenden, der eine große Elektronen-

affinität hat (damit bei mehreren CT-Banden die kurzwelligste Bande nach Möglichkeit noch im langwelligeren UV liegt) und gleichzeitig eine möglichst kurzwellige Eigenabsorption besitzt. Beide Bedingungen

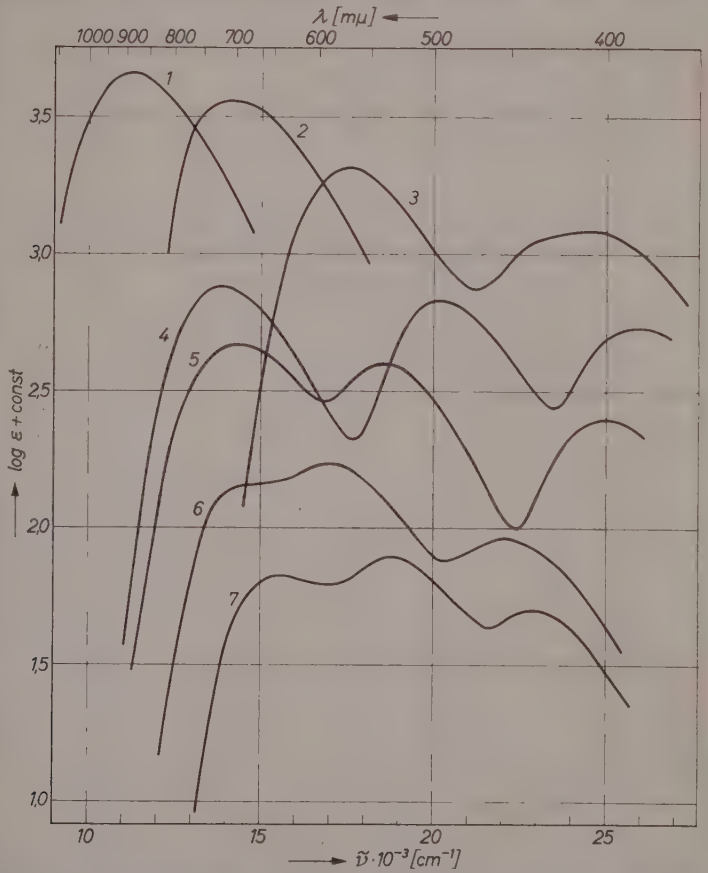


Abb. 2. Absorptionskurven (in CCl_4 bei 20 °C) von Komplexen des Tetracyanäthylens mit folgenden Donatoren: *1* = Perylen; *2* = Coronen; *3* = Fluoren; *4* = Pyren; *5* = 1,2-Benzanthracen; *6* = 1,2;5,6-Dibenzanthracen; *7* = Chrysen

werden am besten von Tetracyanäthylen[6], weniger gut von Chloranil erfüllt.

Die Abb. 1 und 3 enthalten die molaren Absorptionskurven der Molekülverbindungen des Tetracyanäthylens bzw. des Chloranils,

für die die Gleichgewichtskonstante bestimmt wurde[10]. In den Abb. 2 und 4 sind die Absorptionskurven der Komplexe zusammengestellt, für die kein K-Wert gemessen wurde und deren Extinktionskoeffizienten daher nur bis auf einen unbekannten konstanten Faktor gemessen werden konnten.

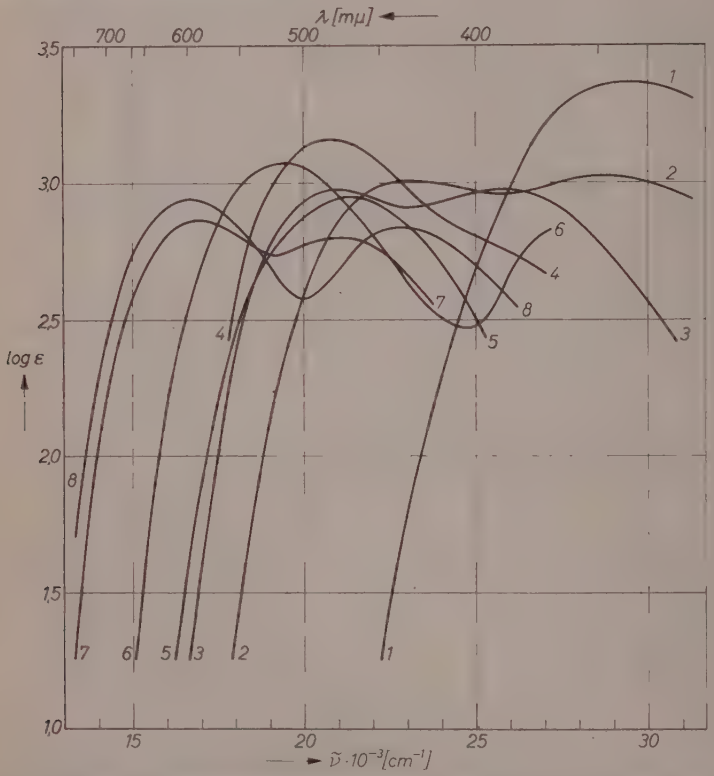


Abb. 3. Molare Absorptionskurven (in CCl_4 bei 20 °C) von Komplexen des Chloranils mit folgenden Donatoren: *1* = Benzol; *2* = Diphenyl; *3* = Naphthalin; *4* = Triphenylen; *5* = Phenanthren; *6* = Stilben; *7* = 1,2-Benzanthracen; *8* = Pyren

In Tab. 1 sind die Wellenzahlen der Maxima, die Halbwertsbreiten und, soweit die Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden konnten, die Extinktionskoeffizienten der Maxima zusammengestellt.

[10] G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss, Z. physik. Chem. Neue Folge (1961) (nachstehende Arbeit).

Verhalten der Doppelbanden bei Variation des Akzeptors

Aus einem Vergleich der Abb. 1 und 2 mit 3 und 4 bzw. aus der Tab. 1 geht folgendes hervor:

Die Form des gesamten *CT*-Spektrums ist nur wenig vom Akzeptor abhängig. Die Spektren der Tetracyanäthylenkomplexe sind aber

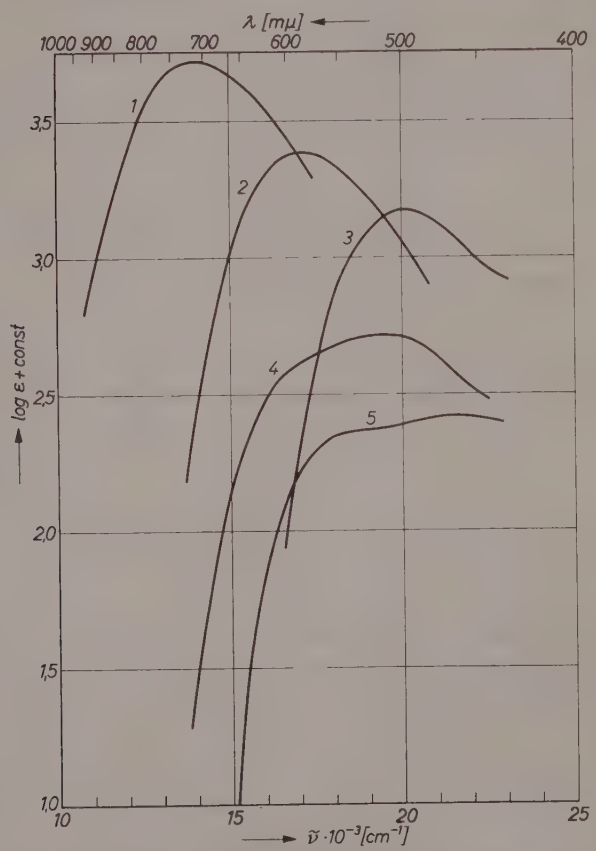


Abb. 4. Absorptionskurven (in CCl_4 bei 20 °C) von Komplexen des Chloranils mit folgenden Donatoren: *1* = Perylen; *2* = Coronen; *3* = Fluoren; *4* = 1,2; 5,6-Dibenzanthracen; *5* = Chrysen

gegenüber denen des Chloranils um etwa 2660 [cm^{-1}] rotverschoben. Dieser Energiebetrag (7,6 [kcal/mol]) entspricht nach Gl. (1) näherungsweise der Differenz der Elektronenaffinitäten von Chloranil und

Tabelle 1. *Bandenmaxima, Halbwertsbreiten und maximale Extinktionskoeffizienten von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen mit mehreren charge-transfer-Banden*
(in CCl_4 bei 20 °C)

Nr.	Donator	Akzeptor: Tetracyanäthylen 1. Bande $\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	1. Bande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [10^3 cm^{-1}]	1. Bande ε_{max} [l/mol · cm]	2. Bande $\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	2. Bande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [10^3 cm^{-1}]	2. Bande ε_{max} [l/mol · cm]	3. Bande $\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	3. Bande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [10^3 cm^{-1}]	Akzeptor: Chloranil 1. Bande $\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	1. Bande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [10^3 cm^{-1}]	1. Bande ε_{max} [l/mol · cm]	2. Bande $\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	2. Bande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ [10^3 cm^{-1}]	2. Bande ε_{max} [l/mol · cm]
1.	Benzol	26,1	5,55	2330	—	—	—	—	—	28,8	8,0	2350	—	—	—
2.	Diphenyl	20,0	4,6	1360	25,7	4,9	1380	—	—	23,0	6,0	1010	28,7	—	1040
3.	Phenanthren	19,0*	5,55	2040	**	—	—	28,2	—	21,6	5,0	890	—	—	—
4.	Naphthalin	18,2	3,95	1640	23,4	4,05	1660	—	—	20,9	4,25	945	26,0	6,05	950
5.	Triphenylen	18,0	4,2	2290	22,1	—	1090	—	—	20,7	5,1	1445	—	—	—
6.	Fluoren	17,7	4,1	—	23,8	—	—	24,7	—	20,0	4,8	—	—	—	—
7.	Stilben	16,8	4,6	1640	26,0	4,95	1060	—	—	19,4	5,1	1180	—	—	—
8.	Chrysen	15,9	2,9	—	18,8	3,75	—	22,9	3,7	18,5	—	—	21,5	—	—
9.	1,2; 5,6-Dibenzanthracen	14,5	—	—	17,1	4,5	—	21,9	—	17,2	—	—	19,8	—	—
10.	1,2-Benzanthracen	14,3	3,65	—	18,5	3,95	—	25,1	3,9	16,9	4,2	730	21,15	4,7	630
11.	Coronen	14,2	4,3	—	—	—	—	—	—	16,9	4,1	—	—	—	—
12.	Pyren	14,0	3,95	—	20,5	3,75	—	25,8	3,8	16,6	4,6	870	23,1	5,8	690
13.	Anthracen	13,5	—	—	21,5	—	—	—	—	16,0	—	460	—	—	—
14.	Perylen	11,2	4,0	—	—	—	—	—	—	13,9	4,1	—	—	—	—

* Mittelwert zweier überlagerter, direkt beieinanderliegender Bandenmaxima (siehe Fußnote **).

** Die anomal große Halbwertsbreite des Phenanthrenkomplexes läßt erfahrungsgemäß darauf schließen, daß sich zwei *CT*-Banden mit nahe beieinanderliegenden Maxima überlagern, deren Abstand sich etwa zu $1{,}0 \cdot 10^3$ [cm^{-1}] abschätzen läßt.

Tetracyanäthylen. Die Einzelbanden der Komplexe mit Tetracyanäthylen als Akzeptor sind schmäler als bei den Chloranilkomplexen, daher sind auch die Minima im ersten Fall stärker ausgeprägt.

Der Abstand $\Delta\tilde{\nu}$ der beiden Maxima einer Doppelbande ist unabhängig vom Akzeptor. Ebenso ist auch das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten dieser Maxima, q_ε, nur geringfügig vom Akzeptor abhängig, wie Tab. 2 zeigt. Damit scheidet die Annahme zweier benachbarter Elektronenaffinitäten zur Erklärung der Doppelbanden aus, denn es ist äußerst unwahrscheinlich, daß der Abstand eines niedrigen angeregten Niveaus vom Grundzustand des Akzeptoranions bei Tetracyanäthylen und Chloranil exakt gleich ist.

Tabelle 2. *Vergleich der Bandenabstände und Extinktionskoeffizientenverhältnisse bei zwei Akzeptoren*
(in CCl_4 bei 20 °C)

Akzeptor	Tetracyanäthylen		Chloranil	
Donator	$\Delta\tilde{\nu}$ [10^3 cm^{-1}]	q_ε	$\Delta\tilde{\nu}$ [10^3 cm^{-1}]	q_ε
1,2; 5,6-Dibenzanthracen	2,63	0,85	2,62	0,85
Chrysen	2,90	0,87	2,97	—
1,2-Benzanthracen	4,20	1,20	4,25	1,09
Naphthalin	5,20	0,99	5,10	0,97
Diphenyl	5,70	0,99	5,70	0,97
Pyren	6,50	1,18	6,50	1,24

Vergleichende Messungen mit weiteren Akzeptoren wären wünschenswert, doch ist schon bei Chloranil häufig das zweite, immer aber das dritte Maximum nicht mehr meßbar, weil es im Bereich der Eigenabsorption der Komponenten liegt. Dies ist bei anderen Akzeptoren (z. B. Trinitrobenzol, Jod) in noch verstärktem Maß der Fall.

Verhalten der Doppelbanden in Komplexen des gleichen Akzeptors mit verschiedenen Donatoren

Das Aussehen des *CT*-Spektrums (Anzahl, Höhe und Halbwertsbreite der Banden) hängt stark vom Donator ab. Leider hat man kein sicheres Kriterium dafür, daß die in den Abb. 1 und 2 dargestellten Kurven der Tetracyanäthylenkomplexe vollständig sind, d. h. ob nicht noch weitere *CT*-Banden im Gebiet der Eigenabsorption der Komponenten verborgen sind. Aus diesem Grunde läßt sich eine

sichere Diskussion des Zusammenhangs zwischen Konstitution des Donators und Form des CT-Spektrums (insbesondere der Anzahl und des Abstands der Bandenmaxima) nicht durchführen. Es hat jedoch den Anschein, als ob ein gewisser Zusammenhang zwischen der Zahl der CT-Banden und der Symmetrie des Donators besteht. Die Komplexe der hochsymmetrischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Coronen) haben nur eine CT-Bande, Kohlenwasserstoffe der Symmetrie D_{2h} haben meist zwei Banden (Naphthalin, Diphenyl, Stilben), während bei noch niedrigerer Symmetrie des Donators meist drei CT-Banden beobachtet werden.

Offenbar spielen also Eigenschaften des Donators beim Zustandekommen von Mehrfachbanden die Hauptrolle und es läge nahe, das Auftreten von mehreren CT-Banden auf eine Anregung des Kations zurückzuführen. Jedoch muß zunächst die Frage geklärt werden, ob möglicherweise nicht auch Komplexisomere existieren, die wegen der unterschiedlichen Energieanteile nach (1) mehrere CT-Energien bedingen könnten.

Verhalten der Doppelbanden bei Temperatur- und Lösungsmittelvariation

Nimmt man an, daß in den Lösungen der Molekülverbindungen mit zwei CT-Banden entsprechend auch zwei Komplexisomere existieren (wobei eine der beiden Banden je einem Isomeren zuzuordnen wäre), so müssen sich sowohl die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 als auch die Bindungsenergien ΔH_1 und ΔH_2 der beiden Isomeren erheblich unterscheiden, weil sonst die zum Teil recht großen Abstände zwischen den Absorptionsmaxima unverständlich wären. Wie im Anhang gezeigt wird, ist eine photometrische Bestimmung der einzelnen Bildungskonstanten K_1 und K_2 der beiden Isomeren nicht möglich, man erhält in beiden CT-Banden nur die Summe $K_1 + K_2$. Falls jedoch die Bildungswärmen ΔH_1 und ΔH_2 voneinander verschieden sind, müssen Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Intensität beider Banden auftreten (siehe Anhang).

Zwischen 20 °C und 40 °C ergaben sich nur bei Tetracyanäthylen-Diphenyl meßbare Effekte, die zu $\Delta H_1 = -3{,}6$ [kcal/mol] und $\Delta H_2 = -3{,}1$ [kcal/mol] führten. Bei allen anderen Komplexen liegt die Differenz der Enthalpien $\Delta\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$ unter 0,1 [kcal/mol].

Größere Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der beiden CT-Banden findet man in einigen Fällen, wenn man die Spektren bei

Zimmertemperatur und bei —180 °C mißt (Abb. 5 und Tab. 3). Da bei solch großen Temperaturdifferenzen die Annahme, daß die molaren Extinktionskoeffizienten temperaturunabhängig sind, sicher nicht streng erfüllt ist, sind die in Tab. 3 angegebenen $\Delta\Delta H$-Werte nur Abschätzungen. Es geht jedoch aus allen diesen Messungen hervor, daß — falls die T-Abhängigkeit der Absorptionsbandenintensität die

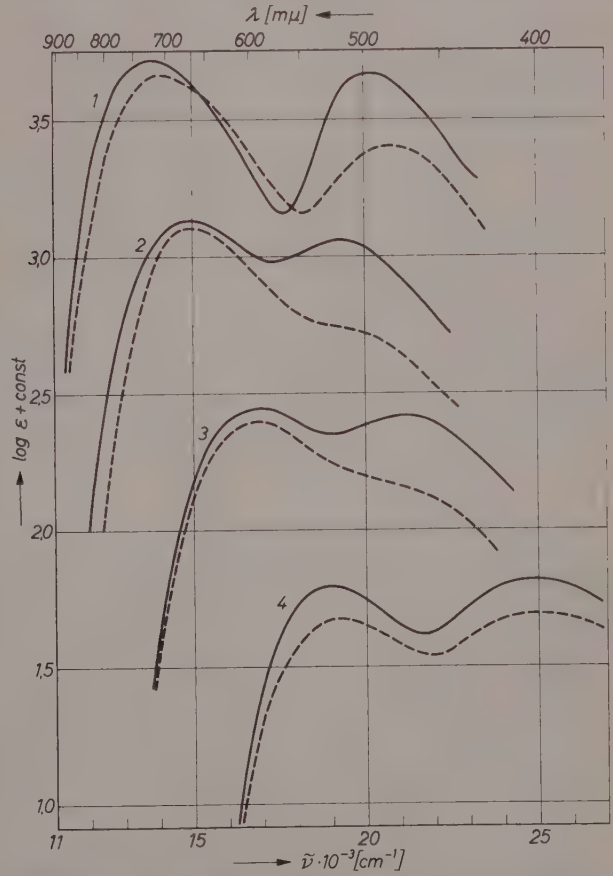


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Absorptionskurven einiger Komplexe des Tetracyanäthylens und Chloranils: *1* = Tetracyanäthylen -Pyren; *2* = Tetracyanäthylen—1,2-Benzanthracen; *3* = Chloranil—1,2-Benzanthracen; *4* = Tetracyanäthylen—Naphthalin. Ausgezogene Kurve: 20 °C, gestrichelte Kurve: —180 °C, Lösungsmittel: *n*-Propyläther

Tabelle 3. *Verhalten der Doppelbanden bei Temperaturvariation* (in Propyläther/Isopentan 3 : 1)

Tetracyanäthylen mit	q_s 20 °C	q_s — 180 °C	$\Delta\Delta H$ [kcal/mol]
1,2-Benzanthracen	1,20	2,75	0,3
Pyren	1,18	1,82	0,15
Naphthalin	0,95	0,91	0

Folge eines Gleichgewichts zwischen zwei Komplexisomeren wäre — die Energieunterschiede der Isomeren im Grundzustand höchstens wenige Zehntel kcal/mol betragen würden.

Bei Vorliegen von Isomeren muß sich das Lösungsmittel ebenfalls auf die relative Höhe der beiden *CT*-Maxima auswirken. Wie weit dies der Fall ist, zeigt Tab. 4. Während der Abstand der beiden Maxima innerhalb der Fehlergrenze konstant bleibt, nimmt das Extinktionsverhältnis mit steigender Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels um 15 bis 20% zu.

Sowohl aus der Temperaturabhängigkeit als auch aus dem Lösungsmitteleinfluß kann die Existenz von stabilen Isomeren mit stark unterschiedlicher Konfiguration ausgeschlossen werden. Für die beobachteten kleinen Effekte sind unter anderem statistische Konfigurationsschwankungen verantwortlich.

Deutung der Meßergebnisse

Durch die in einigen Fällen in einer schwachen Temperatur- und relativ deutlichen Lösungsmittelabhängigkeit zum Ausdruck kommenden Konfigurationsschwankungen können — wie erwähnt — die zum Teil erheblichen Abstände der *CT*-Banden, denen Energiedifferenzen bis zu 15 [kcal/mol] entsprechen, nicht erklärt werden. Auch aus der guten Gültigkeit der in der nachstehenden Arbeit[10] für die Tetracyanäthylen- und Chloranilkomplexe wiedergegebenen Beziehung zwischen der *CT*-Energie $h\nu_{CT}$- und der Ionisierungsenergie der Donatorkomponente folgt, daß für die Lage der *CT*-Bande die zweifellos vorhandenen Konfigurationsunterschiede der EDA-Komplexe verschiedenartiger Donatoren auf den Coulombschen Anteil der Bindungsenergie keinen starken Einfluß haben.

Da sich der Abstand der Mehrfachbanden in allen bisher einer Messung zugänglichen Fällen als unabhängig vom Akzeptor erwies, kann die Ursache der Mehrfachbanden nur im Donator liegen.

Wir nehmen an, daß in den Fällen, bei denen mehrere *CT*-Banden auftreten, bei Einstrahlung in die kurzwelligeren *CT*-Banden mit der Elektronenüberführung zugleich eine Anregung des Kations erfolgt. Dann müssen die Energiedifferenzen der zweiten bzw. dritten und der ersten *CT*-Bande näherungsweise den ersten und zweiten Anregungsenergien der Donatorkationen entsprechen.

Für eine Prüfung dieser Deutung müssen diese Anregungsenergien ermittelt werden. Dies ist auf folgenden Wegen möglich:

1. In der molecular orbital (*MO*)-Näherung der Quantenmechanik entspricht die erste Absorptionsbande des Kations der Anregung eines Elektrons aus dem höchsten doppelt besetzten Niveau in das darüberliegende, nur einfach besetzte Niveau. In den entsprechenden Kohlenwasserstoffen sind diese Niveaus beide doppelt besetzt; ihre Energie ist in zahlreichen Fällen

Tabelle 4. *Lösungsmitteleinfluß auf Bandenabstand und Extinktionskoeffizientenverhältnis für einige Komplexe des Tetracyanäthylens* ($t = 20\,°C$)

Donator		1,2-Benzanthracen			Pyren			Naphthalin		
Lösungsmittel	ε_{D^+}	$\tilde{\nu}_1$ [$10^3 cm^{-1}$]	$\Delta\tilde{\nu}$ [$10^3 cm^{-1}$]	q_ε	$\tilde{\nu}_1$ [$10^3 cm^{-1}$]	$\Delta\tilde{\nu}$ [$10^3 cm^{-1}$]	q_ε	$\tilde{\nu}_1$ [$10^3 cm^{-1}$]	$\Delta\tilde{\nu}$ [$10^3 cm^{-1}$]	q_ε
n-Heptan	1,92	14,8	4,3	1,17	14,4	6,2	1,15	18,8	5,2	0,91
Cyclohexan	2,02	14,6	4,3	1,18	14,3	6,3	1,17	18,6	5,2	0,96
Tetrachlorkohlenstoff	2,24	14,3	4,3	1,20	13,9	6,5	1,18	18,2	5,2	0,98
Di-n-propyläther	3,48	15,0	4,2	1,22	14,6	6,3	1,19	19,0	5,3	1,00
Diäthyläther	4,33	—	—	—	15,0	6,3	1,19	19,2	5,2	1,00
Chloroform	4,80	14,0	4,3	1,32	13,6	6,3	1,25	17,9	5,2	1,03
1,1,2,2-Tetrachloräthan	8,20	13,9	4,3	1,35	13,5	6,3	1,28	17,7	5,2	1,07
Methylenchlorid	9,08	14,2	4,2	1,36	13,9	6,3	1,30	18,1	5,2	1,09
1,2-Dichloräthan	10,65	14,5	4,3	1,38	14,0	6,3	1,30	18,3	5,2	1,09

berechnet worden[11–13], ihr Abstand $\Delta\tilde{\nu}_{MO}$ kann näherungsweise mit der ersten Anregungsenergie des Kations gleichgesetzt werden.

2. Die Elektronen-Absorptions-Spektren der Aromatenkationen sind in jüngster Zeit gemessen worden[17]. Die Aromatenkationen entstehen mit starken Lewis-Säuren ($SbCl_5$, BF_3, H_2O in Trifluoressigsäure, SO_3 in Schwefelsäure etc.) meist in Gegenwart von Sauerstoff. Es entstehen dabei neben den Kationen D^+ noch Protonenkomplexe, z. B. H^+D, oder „kovalente Komplexe", z. B. $BF_3 \ldots D$ im Gleichgewicht mit den Donatorkationen[17]. Dadurch sind die gemessenen Kation-Absorptionsspektren oft überlagert und eignen sich daher auch schon wegen des Einflusses der stark polaren Lösungsmittel nur schlecht zur genaueren Ermittlung der Anregungsenergien.

Es wurde jedoch festgestellt, daß sowohl die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektren[14] als auch die Elektronen-Absorptionsspektren der Anionen und der Kationen[15] aromatischer Kohlenwasserstoffe praktisch übereinstimmen[15]. Dies ist im Einklang mit der Theorie der quantenmechanischen „molecular orbital" Näherung[16] und bedeutet, daß die Verteilung der ungepaarten Elektronen auf die C-Atome der aromatischen Kohlenwasserstoffe im einfach negativen und einfach positiven Kohlenwasserstoffmolekül dieselbe ist.

Die Spektren der *Anionen* sind experimentell und theoretisch gut untersucht[18], also können aus diesen Spektren die cet. par. auch

[11] N. S. Ham and K. Ruedenberg, Technical Report 1953/54, Part. I, Lab. of Molec. Structure and Spectra, Dept. of Physics, Univ. of Chicago, S. 97.

[12] N. S. Ham and K. Ruedenberg, J. chem. Physics **25** (1956) 13.

[13] C. W. Scherr, J. chem. Physics **21** (1953) 1582.

[14] Y. Yokozawa and I. Miyashita, J. chem. Physics **25** (1956) 796; S. I. Weissman, E. de Boer and J. J. Conradi, J. chem. Physics **26** (1957) 963; E. de Boer and S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 4549; H. Kon and M. S. Blois jr., J. chem. Physics **28** (1958) 743.

[15] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor and W. P. Weijland, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3049.

[16] C. A. Coulson and G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge phil. Soc. **36** (1940) 193; J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 1375; G. J. Hoijtink, Colloque Internat. Calcul des Fonctions d'Ondes Moléculaires, Ed. C.N.R.S., Paris 1958, 237; W. P. Weijland, Thesis, Univ. Amsterdam 1958; A. D. McLachlan, Mol. Physics **2** (1959) 271.

[17] W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor and W. P. Weijland, J. chem. Soc. **1959**, 3049 und 3055.

[18] Vgl. die in Anm. 16 und 17 zitierten Arbeiten; ferner: G. J. Hoijtink, Mol. Physics **2** (1959) 85; G. J. Hoijtink and P. J. Zandstra, Mol. Physics **3** (1960) 371; P. Balk, S. de Bruijn and G. J. Hoijtink, Recueil Trav. chim.

für die *Kationen* gültigen Anregungsenergien entnommen werden und mit den Energiedifferenzen der *CT*-Banden verglichen werden.

In Tab. 5 sind die Abstände der *CT*-Banden, $\Delta\tilde{\nu}_{CT}$, mit den nach verschiedenen Näherungsverfahren[11–13],* berechneten Energiedifferenzen der beiden höchsten besetzten Niveaus der Kohlenwasserstoffe, $\Delta\tilde{\nu}_{MO}$, und mit den theoretisch[19] und experimentell[18] ermittelten Anregungsenergien der Donatoranionen, $\tilde{\nu}_{\text{Anion}}$, verglichen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie im Rahmen der Näherungen der theoretischen Berechnungen erwarten kann. Die gegebene Deutung der *CT*-Mehrfachbanden kann daher als bewiesen gelten.

Tabelle 5. *Vergleich des Abstandes der zweiten bzw. dritten CT-Bande von der ersten CT-Bande* ($\Delta\tilde{\nu}_{CT}$) *in Komplexen des Tetracyanäthylens mit dem Abstand der beiden höchsten besetzten Niveaus der Kohlenwasserstoffe* ($\Delta\tilde{\nu}_{MO}$) *und der 1. bzw. 2. Anregungsenergie der Kohlenwasserstoff-Anionen* ($\tilde{\nu}_{Anion}$)
(alle Daten in 1000 cm^{-1})

Donator	$\Delta\tilde{\nu}_{CT}$	$\Delta\tilde{\nu}_{MO}$[11–13]		$\tilde{\nu}_{Anion}$[18]	
		FE -MO	*LCAO—MO*	theor.	exp.
Phenanthren	1,0	2,0	—	3,5	5
	9,2	—	—	11,0	9,3
Chrysen	2,9	3,9	—	—	—
Triphenylen	4,1	—	—	—	4
1,2-Benzanthracen	4,2	4,3	—	—	—
Naphthalin	5,2	4,7	6,1	6,9	7,8
Diphenyl	5,7	7,3	4,4	6,0	7,4
Pyren	6,5	6,0	7,0	6,3	9,9
	11,8	—	—	11,8	14,1
Anthracen	8,0	7,7	9,6	12,0	11,0
Stilben	9,2	10,5	7,7	—	14,4[17]

Für alle diejenigen Donatoren (Benzol, Coronen und Perylen), bei denen in den *CT*-Spektren nur einfache Banden beobachtet wurden, geht aus den Spektren der Anionen[19] hervor, daß der 1. Anregungszustand des Anions (und damit näherungsweise des Kations)

Pays-Bas **76** (1957) 907; P. Balk, G. J. Hoijtink and J. W. H. Schreurs, ebenda **76** (1957) 813; G. J. Hoijtink and W. P. Weijland, ebenda **76** (1957) 836; G. J. Hoijtink und P. H. van der Meij, Z. physik. Chem. Neue Folge **20** (1959) 1.

[19] P. Balk, S. de Bruijn and G. J. Hoijtink, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76** (1957) 907.

* *FE—MO*: free electron molecular orbital (Elektronengasmodell); *LCAO—MO*: linear combination of atomic orbitals — molecular orbital.

so hoch liegt, daß eine eventuelle 2. CT-Bande erst im Gebiet der Eigenabsorption der Komponenten läge. Diese Banden lassen sich eventuell durch Messung der Spektren der Komplexe bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu den Spektren der reinen Komponenten feststellen, wenn im Molverhältnis 1 : 1 gearbeitet werden kann[20].

Es bleibt noch theoretisch zu prüfen, unter welchen Voraussetzungen die höheren CT-Banden überhaupt auftreten können und wie groß die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten sind. Experimentell stellt man fest (Abb. 1 bis 4), daß schon die dritte CT-Bande erheblich niedriger ist als die beiden ersten. Das Extinktionsverhältnis der beiden ersten Banden ist vom Komplex abhängig und variiert auch, wie erwähnt, geringfügig mit der Temperatur und dem Lösungsmittel. Hieraus muß man schließen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit für die verschiedenen CT-Banden eines Komplexes unter Umständen empfindlich gegen Konfigurationsänderungen ist.

Folgerungen

Aus der in allen gemessenen Fällen beobachteten Konstanz der $\Delta\tilde{\nu}$-Werte bei Wechsel des Akzeptors muß man schließen, daß bei Donatoren, die mit Tetracyanäthylen und Chloranil zwei oder drei CT-Banden geben, diese auch in Komplexen des gleichen Donators mit anderen Akzeptoren existieren. Sie liegen nur in vielen Fällen im Gebiet der Eigenabsorption der Komponenten. Dies gilt z. B. für Trinitrobenzol-Naphthalin und Trinitrobenzol-Stilben. Die aus der jeweiligen experimentell zugänglichen langwelligen CT-Absorptionskurve dieser Komplexe berechneten Oszillatorenstärken $f_{opt} = 4{,}3 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon d\tilde{\nu}$ der CT-Absorption sind daher um rund einen Faktor 2 zu klein, weil die zweite CT-Bande nicht zugänglich ist. Tatsächlich ist die theoretisch aus dem Dipolmoment dieser Komplexe[21] berechnete Oszillatorenstärke um etwa diesen Faktor 2 größer, so daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei diesen Molekülverbindungen tatsächlich wesentlich besser ist als ursprünglich angenommen werden mußte (vgl. Tab. 7 der folgenden Arbeit[10]).

---

[20] J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1157.

[21] G. Briegleb und J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 184.

Die in einer früheren Arbeit[22] abgeleitete Beziehung zwischen dem maximalen Extinktionskoeffizienten ε_{max} der CT-Bande und der Resonanzenergie der Komplexe im Grundzustand, R_N,

$$\varepsilon_{max} = \frac{7{,}7 \cdot 10^{-4}}{h\nu_{CT}/|R_N| - 3{,}5} \tag{2}$$

gilt nur, wenn der Komplex eine einzige CT-Bande besitzt. In Unkenntnis des häufigen Auftretens von Doppelbanden wurde seinerzeit zur Überprüfung dieser Gleichung bei *MV*, die zwei oder drei Banden aufweisen, der molare Extinktionskoeffizient lediglich der ersten Bande verwendet. Dieser Extinktionskoeffizient ist dann um einen Faktor 2 bzw. 3 zu klein. Die Meßergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß für alle vier Komplexe, für die in[22] zu kleine ε_{max}-Werte gefunden wurden (Chloranil-Naphthalin, -Diphenyl, -Anthracen und -Benzanthracen), tatsächlich Doppelbanden nachweisbar sind.

Die in der zitierten Arbeit[22] gegebene Erklärung der zu kleinen ε_{max}-Werte ist also wahrscheinlich nur zum geringen Anteil maßgebend, da für die genannten Molekülverbindungen die mit 2 bis 3 multiplizierten ε_{max}-Werte der ersten Bande nunmehr Gl. (2) befriedigend erfüllen.

Streng genommen gilt jedoch die Mullikensche Theorie der Donator-Akzeptor-Wechselwirkung[1], auf der letzten Endes alle Auswertungen und Interpretationen beruhen, quantitativ nur bei Vorliegen einer einzigen CT-Bande, da der quantenmechanische Ansatz für die Eigenfunktionen des Grund- und Anregungszustandes nur einen angeregten Zustand berücksichtigt. Eine erweiterte Theorie müßte die höheren angeregten CT-Zustände explizit berücksichtigen.

Anhang

Es soll zunächst gezeigt werden, daß sich aus photometrischen Messungen an Lösungen einer Molekülverbindung, die zwei isomere 1 : 1-Komplexe enthalten, nur die Summe der Bildungskonstanten $K_1 + K_2$ bestimmen läßt:

Für die beiden Gleichgewichtskonstanten gilt mit der Voraussetzung $c_{0D} \gg c_{0A}$:

$$K_1 = \frac{c_1}{c_A \cdot c_D} = \frac{c_1}{(c_{0A} - c_1 - c_2)\, c_{0D}}$$

$$K_2 = \frac{c_2}{c_A \cdot c_D} = \frac{c_1}{(c_{0A} - c_1 - c_2)\, c_{0D}} ;$$

[22] G. Briegleb und J. Czekalla, Z. physik. Chem. Neue Folge 24 (1960) 37.

c_1 und c_2 sind die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Isomeren 1 und 2 der Molekülverbindung DA, c_A bzw. c_D die Gleichgewichtskonzentrationen an freiem Akzeptor bzw. Donator, c_{0A} bzw. c_{0D} die entsprechenden Einwaagekonzentrationen. Daraus folgt:

$$c_1 = \frac{K_1 \cdot c_{0A} c_{0D}}{1+(K_1+K_2)\, c_{0D}}; \qquad c_2 = \frac{K_2 \cdot c_{0A} \cdot c_{0D}}{1+(K_1+K_2)\, c_{0D}}. \tag{3}$$

Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß in dem betrachteten Spektralgebiet zwar beide Isomere von DA, jedoch nicht die Komponenten A und D absorbieren, so gilt für die optische Dichte der Lösung

$$D = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2,$$

wenn ε_1 und ε_2 die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten der beiden Komplexe bei der betrachteten Wellenlänge bedeuten. Daraus folgt analog zur Benesi-Hildebrand-Gleichung:

$$\frac{c_{0A}}{\frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}} \equiv \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{exp}}} = \frac{1}{(\varepsilon_1 K_1+\varepsilon_2 K_2)} \cdot \frac{1}{c_{0D}} + \frac{K_1+K_2}{\varepsilon_1 K_1+\varepsilon_2 K_2}.$$

Trägt man wie üblich $1/\varepsilon_{\mathrm{exp}}$ gegen $1/c_{0D}$ auf, so läßt sich aus Achsenabschnitt und Anstieg der resultierenden Geraden nur $K_1 + K_2$ ermitteln.

Für zwei Temperaturen I und II gilt unter der Voraussetzung, daß die molaren Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 temperaturunabhängig sind und daß im Bereich der Bande 1 nur das Isomere 1 und im Bereich der Bande 2 nur das Isomere 2 absorbiert:

$$D_1^{\mathrm{I}} = \varepsilon_1 c_1^{\mathrm{I}}; \qquad D_2^{\mathrm{I}} = \varepsilon_2 c_2^{\mathrm{I}}$$

$$D_1^{\mathrm{II}} = \varepsilon_1 c_1^{\mathrm{II}}; \qquad D_2^{\mathrm{II}} = \varepsilon_2 c_2^{\mathrm{II}}.$$

Daraus folgt mit (3):

$$\Delta H_1 = \frac{4{,}57 \cdot T_{\mathrm{I}} T_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}} - T_{\mathrm{I}}} \log \frac{K_1^{\mathrm{II}}}{K_1^{\mathrm{I}}} = \frac{4{,}57 \cdot T_{\mathrm{I}} T_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}} - T_{\mathrm{I}}} \log \frac{D_1^{\mathrm{II}}}{D_1^{\mathrm{I}}} \frac{c_{0A}^{\mathrm{I}} c_{0D}^{\mathrm{I}}}{c_{0A}^{\mathrm{II}} c_{0D}^{\mathrm{II}}} \cdot \frac{1+(K_1^{\mathrm{II}}+K_2^{\mathrm{II}})\, c_{0D}^{\mathrm{II}}}{1+(K_1^{\mathrm{I}}+K_2^{\mathrm{I}}) \cdot c_{0D}^{\mathrm{I}}}$$

und eine analoge Gleichung für ΔH_2.

Für die Differenz der Bildungsenthalpien der beiden Isomeren ergibt sich schließlich:

$$\Delta\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \frac{4{,}57 \cdot T_{\mathrm{I}} T_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}} - T_{\mathrm{I}}} \log \frac{D_2^{\mathrm{II}} D_1^{\mathrm{I}}}{D_2^{\mathrm{I}} D_1^{\mathrm{II}}} = \frac{4{,}57 \cdot T_{\mathrm{I}} T_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}} - T_{\mathrm{I}}} \log \frac{(q_\varepsilon)_{\mathrm{II}}}{(q_\varepsilon)_{\mathrm{I}}}.$$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 333—348 (1961)

Mesomeriemomente und Elektronenüberführungsbanden von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen*

Von

G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss**

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 23. Mai 1961)

Bei Kenntnis des Mesomerie-Dipolmomentes eines Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexes DA läßt sich der f-Wert der charge-transfer-(CT)-Absorption theoretisch berechnen[1,2,3] und es lassen sich die Anteile der unpolaren und der polaren Grenzstruktur (DA bzw. D^+A^-) an den Eigenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustandes ermitteln[1,2,3]. Aus der gesamten Komplexbildungsenergie ΔH im Grundzustand kann unter Verwendung von μ_M der klassische van der Waalssche und der quantenmechanische Resonanz-Energieanteil berechnet werden[2,3]; auch die entsprechenden Energieanteile im angeregten Zustand sind berechenbar. Daraus ergeben sich weiter

* Untersuchungen über Elektronenüberführungsspektren und die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie XXII. — XXI. Mitteilung: G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss, Z. physik. Chem. Neue Folge (vorstehende Arbeit).

** Auszug aus der Dissertation G. Reuss, Würzburg 1961.

[1] R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 811.

[2] G. Briegleb und J. Czekalla, a) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 249; **59** (1955) 184; b) Z. physik. Chem. Neue Folge **24** (1960) 37.

[3] Zusammenfassendes: G. Briegleb und J. Czekalla, Z. angew. Chem. **72** (1960) 401; S. P. McGlynn, Chem. Reviews **58** (1958) 1113; G. Briegleb, Elektronen-Donator- und Akzeptor-Komplexe. Springer-Verlag 1961.

einige quantitative Zusammenhänge, z. B. zwischen Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ und der Ionisierungsenergie I des Donators[3] oder zwischen dem molaren Extinktionskoeffizienten ε der CT-Banden und der Komplexbildungsenergie[2].

Wegen der Schwierigkeit der Momentmessungen an Komplexen, die in Lösung weitgehend in die Komponenten dissoziiert sind, liegen nur wenige Untersuchungen an Komplexen aus rein organischen Komponenten vor[2]. In der vorliegenden Arbeit wurden an einer Reihe von Molekülverbindungen des Chloranils und des Tetracyanäthylens in CCl_4 spektralphotometrisch die Komplexbildungsenthalpie ΔH

Tabelle 1. *Übersicht über die in CCl_4 bei 20°C gemessenen thermodynamischen Daten* der Molekülverbindungen des Chloranils*

Chloranil mit:	K	$\Delta G°$ [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	$T \triangle S°$ [kcal/mol]
Benzol	$3{,}4_3$	$-0{,}71$	$-1{,}67$	$-0{,}96$
Diphenyl	$6{,}4_3$	$-1{,}09$	$-2{,}14$	$-1{,}05$
Naphthalin	14,0	$-1{,}54$	$-2{,}81$	$-1{,}27$
Stilben	14,7	$-1{,}56_5$	$-3{,}22$	$-1{,}65$
Durol	17,7	$-1{,}67$	$-4{,}41$	$-2{,}74$
Pyren	48,0	$-2{,}25$	$-3{,}26$	$-1{,}01$
Phenanthren	48,8	$-2{,}26$	$-3{,}63$	$-1{,}37$
1,2-Benzanthracen	60,2	$-2{,}38_5$	$-3{,}57$	$-1{,}18$
Triphenylen	60,7	$-2{,}39$	$-3{,}74$	$-1{,}35$
Anthracen	73,6	$-2{,}50$	$-3{,}26$	$-0{,}76$
Hexamethylbenzol	95,8			

Tabelle 2. *Übersicht über die in CCl_4 bei 20°C gemessenen thermodynamischen Daten* der Molekülverbindungen des Tetracyanäthylens*

Tetracyanäthylen mit:	K	$\Delta G°$ [kcal/mol]	ΔH [kcal/mol]	$T \triangle S°$ [kcal/mol]
Benzol	10,7	$-1{,}38$	$-3{,}34$	$-1{,}96$
Diphenyl (langw. B.)	19,2	$-1{,}72$	$-3{,}58$	$-1{,}86$
(kurzw. B.)		$-1{,}72$	$-3{,}01$	-1.29
Naphthalin	33,9	$-2{,}05$	$-4{,}06$	$-2{,}01$
Stilben	41,4	$-2{,}17$	—	—
Phenanthren	71,5	$-2{,}48$	$-4{,}29$	$-1{,}81$
Triphenylen	94,5	$-2{,}65$	$-4{,}22$	$-1{,}57$
Durol	145	$-2{,}90$	$-5{,}48$	$-2{,}58$
Hexamethylbenzol	1530	$-4{,}27$	$-7{,}75$	$-3{,}48$

* Konzentrationsmaß: Molenbrüche. Die Gleichgewichtskonstanten K_c erhält man aus K durch Multiplikation mit 0,097.

Tabelle 3. *Übersicht über die in CCl_4 bei 20° C gemessenen spektroskopischen Daten* und Dipolmomente der Molekülverbindungen des Chloranils*

Chloranil mit:	$\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}]	ε_{max} [l/mol · cm]	f**	μ_{DA} [D]	$h\tilde{\nu}_{max}$ [kcal/mol]	I [kcal]
Benzol	28,8	3250	2350	0,124	—	82,3	213
Diphenyl	22,7	2490	1010	0,091	—	64,8	191
Phenanthren	21,6	2700	887	0,049	—	61,7	185
Naphthalin	20,9	2220	945	0,066	0,90	59,8	187,2
Triphenylen	20,7	2130	1445	0,067	—	59,2	189
Durol	20,5	2350	3980	0,165	0,90	58,6	197
Stilben	19,4	2190	1180	0,070	—	55,5	184
1,2-Benzanthracen	16,9	1930	731	0,062	—	48,3	166
Pyren	16,6	1880	873	0,037	—	47,4	169
Anthracen	16,0	1800	460	—	—	45,7	167

Tabelle 4. *Übersicht über die in CCl_4 bei 20° C gemessenen spektroskopischen Daten* und Dipolmomente der Molekülverbindungen des Tetracyanäthylens*

Tetracyanäthylen mit:	$\tilde{\nu}_{max}$ [10^3 cm^{-1}]	$\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{1/2}$ [cm^{-1}]	ε_{max} [l/mol · cm]	f**	μ_{DA} [D]	$h\tilde{\nu}_{max}$ [kcal/mol]	I [kcal]
Benzol	26,1	2450	2330	0,093	—	74,6	213
Diphenyl	20,0	2050	1360	0,094	—	57,0	191
Durol	19,9	2620	3320	0,178	1,26	56,8	197
Phenanthren	19,0	2840	2040	0,094	—	54,2	185
Hexamethylbenzol	18,8	2500	4780	0,179	1,35	53,7	188
Naphthalin	18,2	1660	1635	0,094	1,28	52,0	187,2
Triphenylen	18,0	2000	2290	0,094	—	51,5	189
Stilben	16,8	2200	1644	0,094	—	48,0	184

* Die meisten untersuchten MV besitzen zwei oder drei CT-Banden. In die Tabelle wurden nur die Daten der langwelligsten Bande aufgenommen. Wegen der kurzwelligen Bande vgl. die vorstehende Arbeit [1].

** Berechnet aus dem gesamten CT-Spektrum.

und die Bildungskonstante K (bzw. $\Delta G = -RT \cdot \ln K$) bestimmt. Für diejenigen Komplexe, bei denen die Löslichkeit ausreichend war, konnte außerdem das Dipolmoment ermittelt werden.

Die Ergebnisse sind in den Tab. 1 bis 4 zusammengestellt. Die meisten Absorptionskurven sind in der voranstehenden Arbeit[4] in den Abb. 1 und 3 wiedergegeben. Die $\tilde{\nu}_{CT}$-Werte für einige weitere Molekülkomplexe, für die keine K- und ΔH-Werte gemessen wurden, finden sich ebenfalls in dieser Arbeit[4].

Für die Koeffizienten a, b, a^* und b^* der Eigenfunktion Ψ_0 und der Eigenfunktion Ψ_1 des Grundzustandes N bzw. des angeregten Zustandes E

$$\left.\begin{aligned} \Psi_N &= a\,\Psi_0 + b\,\Psi_1 \\ \Psi_E &= a^*\Psi_1 - b^*\Psi_0 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

ergeben sich aus den gemessenen Mesomerie-Dipolmomenten* nach einem früher[2] näher angegebenen Verfahren die Werte der Tab. 5.

Tabelle 5. *Koeffizienten der Eigenfunktionen*

MV	μ_{DA} [D]	a	b	a^*	b^*	$\frac{100b^2}{a^2+b^2}$
Chloranil-Durol	0,90	0,960	0,199	0,985	0,296	4,1%
Chloranil-Naphthalin	0,90	0,960	0,199	0,985	0,296	4,1%
Tetracyanäthylen-Durol	1,26	0,946	0,243	0,975	0,339	6,2%
Tetracyanäthylen-Naphthalin	1,28	0,945	0,245	0,975	0,341	6,3%
Tetracyanäthylen-Hexamethylbenzol	1,35	0,943	0,253	0,973	0,349	6,7%

Aus diesen Koeffizienten lassen sich weiter die für die zwischenmolekulare Bindung maßgeblichen Energieanteile berechnen[2] (Tab. 6**). Dabei ist insbesondere die Aufteilung der gesamten Bindungsenergie ΔH in einen klassischen Anteil W_0 und einen Resonanzanteil R_N von Interesse. Die letzte Zeile der Tab. 6 zeigt, daß der klassische, auf Dipol-Dipol-, Dipol-Polarisations- und Dispersionskräften beruhende Anteil erheblich sein kann.

[4] G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss, Z. physik. Chem. Neue Folge (1961) (vorstehende Arbeit).

* Da beide Molekülverbindungskomponenten unpolar sind, setzen wir das gemessene Dipolmoment gleich dem Mesomeriemoment. Über den Einfluß des durch die polaren Gruppen induzierten Dipolmomentes siehe [2].

** Die Berechnung wurde mit $W_E - W_N = h\nu_{0,0}$ durchgeführt. Soweit keine Fluoreszenzspektren gemessen sind, wurde die Lage der 0,0-Bande geschätzt (Genauigkeit etwa 500 cm^{-1}).

Tabelle 6. *Energieanteile der MV-Bildung*
(in [kcal/mol])

A:	Chloranil		Tetracyanäthylen		
D:	Durol	Naphthalin	Durol	Naphthalin	Hexamethylbenzol
I:	196,5	187,2	196,5	187,2	188
$W_N = \Delta H$	−4,40	−2,81	−5,48	−4,06	−7,75
W_0	−2,46	−0,88	−2,78	−1,54	−5,06
R_N	−1,94	−1,93	−2,70	−2,52	−2,69
W_1	42,9	44,2	38,1	35,9	32,3
W_E	47,0	48,3	43,1	40,5	37,1
R_E	4,1	4,1	5,0	4,6	4,8
$W_E - W_N = h\nu_{0,0}$	51,4	51,2	48,6	44,6	44,9
$W_1 - W_0$	45,4	45,1	40,9	37,5	37,4
β_0	−9,40	−9,34	−10,52	−9,72	−10,03
β_1	−13,65	−13,58	−14,24	−13,12	−13,41
$\frac{W_0}{\Delta H} \cdot 100$	56%	31%	51%	38%	65%

Aus den Koeffizienten a, a^*, b, b^* der Tab. 5 läßt sich nunmehr das Übergangsmoment der CT-Absorption, μ_{EN}, und damit nach

$$f_{theor} = 3{,}55 \cdot 10^{-7}\, \mu^2_{EN} \cdot \tilde{\nu}_{max} \qquad (2)$$

Tabelle 7. *Vergleich der aus den Dipolmomenten der Komplexe berechneten Oszillatorenstärken f_{theor} mit den aus den Absorptionskurven ermittelten Werten f_{opt}*
(vgl. Text)

Akzeptor	Donator	f_{theor}	f_{opt}
Trinitrobenzol	Hexamethylbenzol	0,12	0,09
	Stilben	0,11	0,12
	Naphthalin	0,10	0,13
	Durol	0,09	0,09
Chloranil	Hexamethylbenzol	0,10	0,09
	Naphthalin	0,12	0,08
	Durol	0,11	0,16
Tetracyanäthylen	Hexamethylbenzol	0,14	0,18
	Naphthalin	0,14	0,09
	Durol	0,14	0,18

die Oszillatorenstärke der Elektronenüberführungsbande berechnen[2] und mit dem aus der Absorptionskurve nach

$$f_{opt} = 4{,}32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon \, d\tilde{\nu} \tag{3}$$

berechneten f-Wert vergleichen[2] (s. Tab. 7).

Dabei ergeben sich gewisse Schwierigkeiten infolge des Auftretens mehrerer Elektronenüberführungsbanden[4]. In Gl. (2) wurde der Mittelwert aus den $\tilde{\nu}_{max}$-Werten der beiden CT-Banden der Durol- und Naphthalinkomplexe eingesetzt. — Die Integration (3) muß über das gesamte CT-Spektrum erstreckt werden. Bei den hier untersuchten Chloranil- und Tetracyanäthylenkomplexen konnten mit Durol und Naphthalin als Donatoren die *beiden* ersten CT-Banden erfaßt werden. Zusätzlich sind in Tab. 7 noch einige Trinitrobenzolkomplexe aufgenommen, für die früher[2] die f_{opt}-Werte schon angegeben wurden, allerdings seinerzeit nur für die erste CT-Bande. Die zweite Bande der Molekülverbindungen Trinitrobenzol-Stilben und -Naphthalin ist in der Eigenabsorption der Komponenten verborgen. Ihr Beitrag zu der Oszillatorenstärke wurde nun unter der in der voranstehenden Arbeit[4] an einigen Beispielen bewiesenen Voraussetzung abgeschätzt, daß die Form des gesamten CT-Spektrums nur geringfügig vom Akzeptor abhängt. Dann ist auch der prozentuale Beitrag der zweiten CT-Bande zum gesamten f-Wert in den Spektren der Trinitrobenzolkomplexe der gleiche wie bei den Tetracyanäthylenkomplexen, bei denen auch die zweite Bande gut meßbar ist.

Wenn man bedenkt, daß sowohl die f_{theor}- als auch die f_{opt}-Werte mit Fehlern bis zu 30% behaftet sein können*, ist die Übereinstimmung in Tab. 7 befriedigend.

Die Energiegrößen β_0 und β_1 der Tab. 6 werden zur Berechnung der Konstanten $C_2 = \beta_0^2 + \beta_1^2$ in der Beziehung

$$h\nu_{max} = I - C_1 + \frac{C_2}{I - C_1} \tag{4}$$

benötigt, welche die CT-Energien $h\nu_{max}$ der Komplexe verschiedener Donatoren mit dem gleichen Akzeptor mit der Ionisierungsenergie I der Donatorkomponente verknüpft[5]. Die Konstante C_1 erhält man

* In die Berechnung von f_{theor} geht das schwierig zu messende Mesomeriemoment μ_{DA} ein, ferner der zwischenmolekulare Abstand r_{DA}, der nur geschätzt werden kann. Für die Genauigkeit von f_{opt} ist einmal der Fehler der Gleichgewichtskonstante K maßgebend, zum anderen ist der kurzwellige Teil des CT-Spektrums häufig schon durch die Absorption der Komplexkomponenten verdeckt, so daß das Integral in (3) im allgemeinen aus $\tilde{\nu}_{CT}$ und der Halbwertsbreite berechnet werden muß[2].

[5] G. Briegleb und J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 6 und dort angegebene ältere Arbeiten. Ferner R. Foster, Nature [London] **183** (1959) 1253; J. E. Collin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64** (1960) 936.

durch Anpassung der gemessenen Werte an die Gl.(4) oder durch Normierung der Kurve (4) mittels des Ionisationspotentials des Naphthalins[5].

Für Tetracyanäthylen als Akzeptor* ergibt sich $C_1 = 141$ [kcal] $= 6{,}10$ [eV]; $C_2 = 290$ [kcal²] $= 0{,}54$ [(eV)²]. Die mit diesen Konstanten berechnete Kurve (4) ist in Abb. 1 mit den experimentellen Werten verglichen. Die Abweichungen übersteigen im allgemeinen nicht die Fehlergrenze der I-Werte.

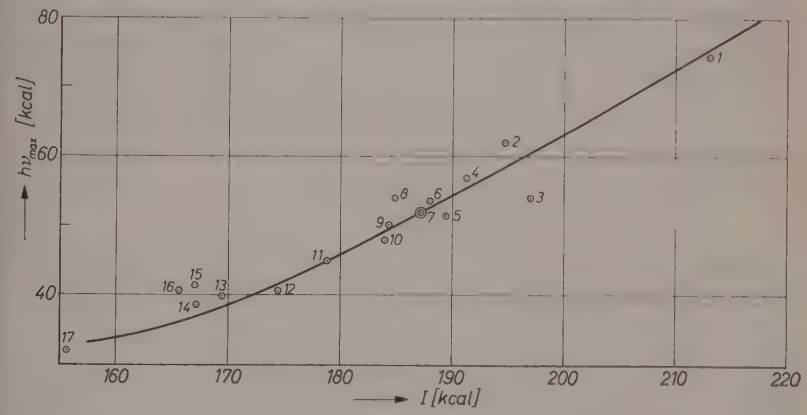


Abb. 1. Abhängigkeit der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ einiger Komplexe des Tetracyanäthylens von der Ionisierungsenergie der Donatorkomponente. *1* = Benzol; *2* = *p*-Xylol; *3* = Durol; *4* = Diphenyl; *5* = Triphenylen; *6* = Hexamethylbenzol; *7* = Naphthalin; *8* = Phenanthren; *9* = 1-Methylnaphthalin; *10* = Stilben; *11* = Chrysen; *12* = Coronen; *13* = Pyren; *14* = Anthracen; *15* = 1,2;5,6-Dibenzanthracen; *16* = 1,2-Benzanthracen; *17* = Perylen

Besonders bei den höher kondensierten Aromaten stehen nur theoretisch berechnete Ionisierungsenergien zur Verfügung, die Fehler bis zu 0,3 eV (7 kcal) haben dürften. Man kann daher ebenso gut aus der Beziehung (4) die Ionisierungsenergien dieser Kohlenwasserstoffe bestimmen (Tab. 8). Sie stimmen gut mit den früher[5]

* Für die EDA-Komplexe des Chloranils wurde bereits in[5] und[6] die $h\nu_{CT}$, I-Beziehung überprüft und die Konstanten C_1 und C_2 der Gl.(4) unter Zugrundelegung der in dieser und der vorangegangenen Arbeit[4] gemessenen $h\nu_{CT}$-Werte angegeben.

[6] G. Briegleb und J. Czekalla, Angew. Chem. **72** (1960) 401.

Tabelle 8. *Ionisierungsenergien aromatischer Kohlenwasserstoffe* (in [eV]) nach Gl. (4)

Kohlenwasserstoff	I	I^S	Kohlenwasserstoff	I	I^S
Diphenyl	8,35	8,45	Chrysen	7,75	7,8
Stilben	7,9	7,9	Triphenylen	8,1	8,1
Anthracen	7,35	7,4	1,2-Benzanthracen	7,5	7,6
Phenanthren	8,25	8,1	Perylen	7,1	7,15
Pyren	7,45	7,55	Coronen	7,5	7,6

aus analogen Beziehungen für die Komplexe des Jods, Trinitrobenzols und Chloranils erhaltenen Werten überein. Daraus folgt, daß die Lage der CT-Bande bei gegebenem Akzeptor im wesentlichen durch die Ionisierungsenergie der Donatorkomponente bestimmt wird.

Es bleibt noch die in [2b] abgeleitete Beziehung

$$\varepsilon_{\max} = \frac{7{,}7 \cdot 10^4}{\frac{h\tilde{\nu}_{CT}}{\gamma\,|\Delta H|} - 3{,}5} \tag{5}$$

für die Komplexe des Tetracyanäthylens zu überprüfen. Hier ergeben sich Schwierigkeiten wegen des Auftretens von Mehrfachbanden, da die Beziehung (5) nur für einfache CT-Banden abgeleitet wurde. In den Fällen, wo mehrere CT-Banden auftreten, wird für $\varepsilon_{\max}$ die Summe der maximalen Extinktionskoeffizienten und für $h\nu_{CT}$ der Mittelwert der beobachteten $h\nu$-Werte der einzelnen CT-Banden verwendet. Der

Tabelle 9. *Zusammenhang zwischen der 1. CT-Bande eines Komplexes, $\tilde{\nu}_{CT}$, und der 0,0-Bande der 1. Singulett-Singulett-Absorptionsbande des entsprechenden freien Donators $\tilde{\nu}_D$*
(alle Daten in 1000 [cm^{-1}] gemessen in CCl_4 bei 20 °C)

Donator	$\tilde{\nu}_D$	$\tilde{\nu}_D - \tilde{\nu}_{CT}$	
		Akzeptor: Tetracyanäthylen	Akzeptor: Chloranil
Benzol	37,1	11,2	8,3
Naphthalin	31,1	12,9	10,2
Phenanthren	28,9	11,1	7,3
Triphenylen	28,7	10,7	8,0
Chrysen	27,6	11,7	9,1
Pyren	26,2	12,2	9,6
1,2-Benzanthracen	26,0	11,7	9,1
1,2;5,6-Dibenzanthracen	25,5	10,9	8,2
Coronen	23,6	9,4	6,7
Perylen	22,8	11,6	9,0

Anteil γ der Resonanzenergie an der gesamten Bindungsenergie des Komplexes, $\gamma = \frac{R_N}{\Delta H}$, ist bei den Tetracyanäthylenkomplexen wegen der hohen Elektronenaffinität dieses Akzeptors größer als bei den EDA-Komplexen des Trinitrobenzols und des Chloranils. Wir setzen zur Abschätzung der Grenzen der zu erwartenden ε_{max}-Werte die Werte $\gamma = 0{,}30$ und $0{,}70$. Abb. 2 zeigt, daß die beobachteten Daten ohne Ausnahme im Erwartungsbereich liegen.

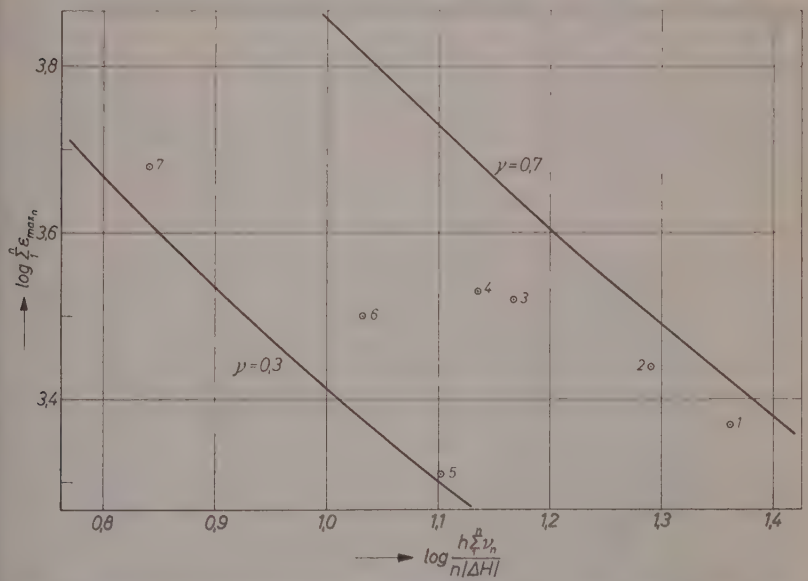


Abb. 2. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ε_{max} von $h\nu/\Delta H$ für Komplexe des Tetracyanäthylens. *1* = Benzol; *2* = Diphenyl; *3* = Naphthalin; *4* = Triphenylen; *5* = Phenanthren*; *6* = Durol*; *7* = Hexamethylbenzol

Es besteht auch noch folgender bisher noch nicht beachteter Zusammenhang zwischen den $h\nu_{CT}$-Werten und den Spektren der freien Donatoren: In Tab. 9 sind für die Molekülverbindungen des Chloranils und des Tetracyanäthylens die Differenzen zwischen der 0,0-Bande der langwelligsten Singulett-Singulett-Absorptionsbande des freien Kohlenwasserstoffes und dem Maximum der ersten

* Die ε_{max}-Werte der Komplexe 6 und 7 sind zu klein, weil infolge überlagerter Banden nur ein mittleres ε_{max} angegeben werden kann.

CT-Bande angegeben. Diese Differenz erweist sich als nahezu konstant. Die Ursache dieser Konstanz kann nur darin liegen, daß für diese Kohlenwasserstoffe der Abstand A des 1. angeregten Niveaus von der Ionisierungsgrenze ebenfalls konstant ist, wie es von Scheibe[7] für eine Reihe von Farbstoffen experimentell festgestellt und von Hartmann[8] kürzlich theoretisch erklärt werden konnte.

Für die Ionisierungsenergie eines Donators mit wasserstoffähnlichem Spektrum folgt dann

$$I = A + h\nu_D \tag{6}$$

(ν_D = Frequenz der 0,0-Bande der 1. Absorptionsbande des freien Donators) und daraus mit (4) unter Vernachlässigung des kleinen zweiten Gliedes der rechten Seite die Beziehung

$$h\nu_D - h\nu_{CT} = \text{const.}$$

Die Tab. 9 gibt also einen Hinweis, daß auch die Spektren der kondensierten Aromaten wasserstoffähnlich im Scheibeschen Sinne sind. Daß sich die Absorptionsbanden aromatischer Kohlenwasserstoffe in Rydberg-ähnliche Serien einordnen, geht im übrigen schon aus den Clarschen Untersuchungen[9] über die Regelmäßigkeiten in den Spektren dieser Substanzen hervor.

Da die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Triplettniveau und dem 1. angeregten Singulettniveau der Kohlenwasserstoffe nicht allzu stark konstitutionsabhängig ist, ist weiter zu erwarten, daß die Differenz aus der 0,0-Bande der Triplett-Singulett-Emission und der 1. *CT*-Bande ebenfalls annähernd konstant ist. Tab. 10 zeigt, daß diese Annahme innerhalb der gleichen Fehlergrenze ($\pm$ 2000 [cm^{-1}]) erfüllt ist.

Experimenteller Teil

Reinigung von Chemikalien

Chloranil: Das rohe Handelsprodukt wurde aus Benzol und aus CCl_4 p.a. umkristallisiert und im Vakuum sublimiert. Fp. (geschl. Kap.): 290°.

---

[7] G. Scheibe, Chimia **15** (1961) 10 und dort zitierte ältere Arbeiten.

[8] H. Hartmann, Z. Naturforsch. **15a** (1960) 993.

[9] E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952.

Tabelle 10. *Zusammenhang zwischen der 1. CT-Bande eines Komplexes, $\tilde{\nu}_{CT}$, und der 0,0-Bande der Triplett-Singulett-Emissionsbande, $\tilde{\nu}_{TS}$, des entsprechenden freien Donators für CT-Komplexe mit drei verschiedenen Akzeptoren*
(alle Daten in 10^3 [cm^{-1}])

Donator	$\tilde{\nu}_{TS}$[10]	$\tilde{\nu}_{TS} - \tilde{\nu}_{CT}$		
		Tetracyanäthylen	Chloranil	Jod[11]
Benzol	29,5	3,4	0,7	— 4,2
Naphthalin	21,2	3,0	0,3	— 6,6
Anthracen	14,9	1,4	— 1,1	— 8,4
Phenanthren	21,6	2,6	0	— 4,9
1,2-Benzanthracen	16,5	2,2	0,3	—
Chrysen	20,0	4,1	1,5	— 5,4
1,2;5,6-Dibenzanthracen	18,3	3,8	1,1	—
Diphenyl	22,9	2,9	— 0,1	— 6,5
Triphenylen	23,3	5,3	2,6	— 2,1
Pyren	16,9	2,9	0,3	— 6,9
Coronen	19,0	4,8	2,1	—

Tetracyanäthylen wurde nach der Methode von Cairns[12] dargestellt und wegen seiner Hygroskopie jeweils vor den Messungen im Vakuum sublimiert. (Fp.): geschl. Kap. 198 bis 199°.

Naphthalin und *Durol* wurden in Alkohol und CCl_4 p.a. umkristallisiert, je zweimal zonengeschmolzen und im Vakuum sublimiert. Naphthalin Fp.: 80,5°, Durol Fp.: 79,5°.

Diphenyl, Stilben, Triphenylen und *Fluoren* wurden aus Alkohol und jeweils zweimal aus CCl_4 p.a. umkristallisiert. Diphenyl Fp.: 69,5°, Stilben Fp.: 126°, Triphenylen Fp.: 197°, Fluoren Fp.: 116°.

Hexamethylbenzol wurde mit Aktivkohle in Methanol gekocht, aus Methanol umkristallisiert, zweimal im Vakuum sublimiert und aus CCl_4 p.a. umkristallisiert. Fp.: 165°.

Phenanthren und *Chrysen* wurden nach der Vorschrift[13] in Benzol mit 10% Maleinsäureanhydrid am Rückfluß erhitzt, unverbrauchtes Anhydrid und Additionsprodukte mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus Alkohol umkristallisiert.

Phenanthren, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus CCl_4: Fp.: 99°. Chrysen wurde noch in CCl_4 mit 5% Benzoylperoxyd am Rückfluß gekocht und aus Methyläthylketon, Benzol und CCl_4 p.a. umkristallisiert. Fp.: 256°.

[10] E. Clar und M. Zander, Chem. Ber. **89** (1956) 749.

[11] $\tilde{\nu}_{CT}$-Werte nach R. Bhattacharya and S. Basu, Trans. Faraday Soc. **54** (1958) 1286.

[12] T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2775.

[13] E. C. Kooyman and E. Farenhorst, Trans. Faraday Soc. **49** (1953) 58.

Pyren, *Anthracen* und *1,2-Benzanthracen* wurden aus Cyclohexan umkristallisiert, an einer 30 cm hohen Al_2O_3-Säule adsorbiert, bei Dunkelheit sowie O_2-Ausschluß einer Heißchromatographie mit Cyclohexan als Lösungsmittel unterworfen und aus CCl_4 p.a. umkristallisiert. Pyren Fp.: 151°, Anthracen Fp.: 215°, 1,2-Benzanthracen Fp.: 158°.

1,2;5,6-Dibenzanthracen, *Perylen* und *Coronen* wurden je zweimal aus reinem Benzol umkristallisiert. 1,2;5,6-Dibenzanthracen Fp.: 263°, Perylen Fp.: 264°, Coronen Fp.: ~ 430°.

Tetrachlorkohlenstoff (DAB6 Höchst): Zur Entfernung des $CHCl_3$ wurde das Lösungsmittel über eine 1,20 m lange Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis 1 : 50 destilliert und die einzelnen Fraktionen spektroskopisch auf Reinheit geprüft. Die letzten Spuren Wasser wurden mit einer Umlaufapparatur mit grobkörnigem Magnesiumperchlorat (Merck) als Trockenmittel entfernt.

n-Propyläther wurde aus *n*-Propanol mit 10 Vol-% konz. H_2SO_4 bei 50 bis 60° hergestellt, das Destillat in einer kontinuierlich arbeitenden Waschanlage bis zur neutralen Reaktion gewaschen, der Äther über einer *Na—K*-Legierung gekocht, abdestilliert, an einer 2,50 m langen Kolonne einer Feinfraktionierung unterworfen und spektroskopisch auf Reinheit überprüft.

Die optischen Messungen

Zur Messung der molaren Absorption dienten ein Beckman-Spektralphotometer oder ein Spektralphotometer der Fa. Zeiss. Interessierte nur die Lage der Absorptionsmaxima sowie Abstand und relative Höhe bei Mehrfachbanden, so wurde zur Messung das registrierende Spektralphotometer der Fa. Zeiss benutzt. Durch Umbau des Mittelteils aller drei Apparate wurde eine einwandfrei reproduzierbare Halterung der Küvetten sowie deren Temperaturkonstanz auf $\pm$ 0,1 °C ermöglicht. Alle Lösungen, die bei zwei Temperaturen gemessen werden sollten, wurden erst bei 20°, dann bei 40° und, zur Kontrolle der Reversibilität der Gleichgewichtseinstellung, nochmals bei 20° gemessen.

Die dielektrischen Messungen

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten (DK) der Lösungen wurde mit dem Dipolmeter DM 01 der wissenschaftlich-technischen Werkstätten, Weilheim/Obb., durchgeführt. Die Meßgenauigkeit betrug etwa $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-5}$. Zur Erreichung dieser Genauigkeit mußte die Zimmertemperatur auf $\pm$ 1 °C konstant gehalten werden. Die Eichung der Flüssigkeitsmeßzelle (Typ DFL 1) erfolgte mit Flüssigkeiten bekannter DK: Hexan (1,8900), Heptan (1,9240), Cyclohexan (2,0228), Tetrachlorkohlenstoff (2,2362), Benzol (2,2825).

Auswerteverfahren

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den photometrischen Messungen erfolgte bei den stabilen Molekülverbindungen nach dem in[2] angegebenen Verfahren. Bei den schwächeren *MV* erfolgte die Auswertung nach dem Verfahren von Benesi-Hildebrand[14].

---

[14] H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 2703.

Die Bildungswärme kann nach[2] aus dem bei einer Temperatur gemessenen K-Wert und dem Extinktionsverhältnis für zwei verschiedene Temperaturen T_I und T_{II} ($T_{II} > T_I$) berechnet werden. Die dort angegebenen Rekursionsformeln ließen sich auf eine geometrische Reihe zurückführen und summieren, so daß die Berechnung des ΔH_c-Wertes in einer Formel zusammengefaßt werden kann.

$$\Delta H_c = \frac{4{,}57\ T_I T_{II}}{T_{II} - T_I} \log \frac{q_T}{1 + (1 - q_T)\, K_c^I\, c_{0D}^I} \cdot \frac{c_{0D}^I}{c_{0D}^{II}}, \text{ wobei } q_T = \frac{\varepsilon_{exp}^{II} - \varepsilon_A^{II}}{\varepsilon_{exp}^{I} - \varepsilon_A^{I}}.$$

Zur Umrechnung der K_c- und ΔH_c-Werte auf die entsprechenden Werte für die Konzentrationsangabe des Molenbruchs K_x und ΔH_x wurden bei den 1,1-Komplexen folgende Formeln verwendet:

$$K_x = K_c \frac{d_{LM} \cdot 1000}{M_{LM}},\ \Delta H_x = \Delta H_c - a\, RT^2,\ \text{mit } a = \frac{1}{V_0}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

(a = therm. Ausdehnungskoeffizient).

Aus den Meßkurven kann mit der Beziehung

$$\varepsilon_{DA} - \varepsilon_A = \frac{c_{0A}}{c_{DA}} (\varepsilon_{exp} - \varepsilon_A),\ \text{mit } c_{DA} = \frac{c_{0A}\, c_{0D}}{c_{0A} + c_{0D} + K_c'},\ K_c' = \frac{1}{K_c}$$

die Kurve der wahren Absorption der Molekülverbindung berechnet werden, aus der dann Lage, Höhe und Halbwertsbreite der Bande abzulesen sind.

Die Absorptionsstärke f wird bei Komplexen mit Mehrfachbanden durch Summation über alle n Banden des CT-Spektrums erhalten[2b]:

$$f_{opt} = 1{,}62 \cdot 10^{-8} \sum_1^n \varepsilon_{max_n} \cdot (\bar{\nu}_{max_n} - \bar{\nu}_{L_n}).$$

Das Auswerteverfahren der dielektrischen Messungen zur Bestimmung des Dipolmoments teilweise dissoziierter Molekülverbindungen wurde in[2] ausführlich erläutert. Hier soll nur eine am Verfahren vorgenommene Vereinfachung angeführt werden.

Die Molpolarisation einer Substanz S für unendliche Verdünnung ist nach Hedestrand[15]:

$$P_{S_{\xi_S \to 0}} = \frac{\varepsilon_{LM} - 1}{\varepsilon_{LM} + 2} \frac{M_S - b\, M_{LM}}{d_{LM}} + \frac{3\, M_{LM}\, a_\varepsilon\, \varepsilon_{LM}}{d_{LM}\, (\varepsilon_{LM} + 2)^2},$$

wobei

$$\varepsilon = \varepsilon_{LM}(1 + a_\varepsilon \xi_S) \text{ und } d = d_{LM}(1 + b\xi_S). \qquad (7)$$

Die Steigungsparameter a_ε und b werden durch Ausgleichsrechnung ermittelt. In der zitierten Arbeit[2] wurde gezeigt, daß bei Gültigkeit der beiden Geradengleichungen auch P_S linear von ξ_S abhängt:

$$P_S = P_{S_{\xi_S \to 0}} (1 + c\xi_S).$$

[15] G. Hedestrand, Z. physik. Chem., Abt. B 2 (1929) 428.

c kann außer von LM-Konstanten nur von a und b abhängen. Dieser bisher nicht explizit bekannte Zusammenhang soll hier gegeben werden:

$$P_S = \left[\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{\xi_S M_S+\xi_{LM}M_{LM}}{d}-\xi_{LM}P_{LM}\right]\cdot\frac{1}{\xi_S}\equiv A\cdot\frac{1}{\xi_S}.$$

wenn

$$A=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{\xi_S M_S+\xi_{LM}M_{LM}}{d}-\xi_{LM}P_{LM}.$$

Nun ist:

$$\frac{dP_S}{d\xi_S}=c\,P_{S_{\xi_S\to 0}}=\frac{d}{d\xi_S}\left[\frac{1}{\xi_S}\cdot A\right]=\frac{1}{\xi_S^2}\left[-A+\xi_S\frac{dA}{d\xi_S}\right];$$

$$\lim_{\xi_S\to 0} c P_{S_{\xi_S\to 0}}=\lim_{\xi_S\to 0}\frac{1}{2}\frac{d^2A}{d\xi_S^2}.$$

Die zweifache Ableitung von A unter Berücksichtigung der beiden nach ξ_S abgeleiteten Geradengleichungen (7), sowie der anschließende Nullübergang mit $\xi_s\to 0$, $\xi_{LM}\to 1$, $\varepsilon\to\varepsilon_{LM}$, $d\to d_{LM}$, $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\xi_S}\right)\to a_\varepsilon\varepsilon_{LM}$, $\left(\frac{\partial d}{\partial\xi_S}\right)\to b\,d_{LM}$ ergibt schließlich nach Umformung:

$$c=-b\left(1-\frac{P_{LM}}{P_{S_{\xi_S\to 0}}}\right)+\frac{1}{P_{S_{\xi_S\to 0}}}\cdot\frac{3\,a_\varepsilon\varepsilon_{LM}}{(\varepsilon_{LM}+2)^2\,d_{LM}}\left[M_S-M_{LM}\frac{\varepsilon_{LM}(1+a_\varepsilon)+2}{(\varepsilon_{LM}+2)}\right].$$

Die Geradengleichung für P_S mit dem Steigungsparameter c ersetzt die früher[2] verwendete umständliche punktweise Berechnung von P_A und P_D für verschiedene Konzentrationen ξ_S zur Ermittlung von P_{DA}. Die Werte für P_{DA} erwiesen sich innerhalb der Meßgenauigkeit als konzentrationsunabhängig, so daß die Werte nicht auf $\xi_{DA}\to 0$ extrapoliert zu werden brauchten.

In Tab. 11 sind die Anstiege der linearen Beziehungen zwischen den Meßgrößen ε, d und n_D^2 und dem Molenbruch ξ_S der reinen Komponenten wiedergegeben. In den Tab. 12 bis 16 sind die Messungen zusammengestellt, die zur Ermittlung der Dipolmomente der Komplexe durchgeführt wurden.

Tabelle 11. *Dielektrische Meßdaten der Komponenten* (in CCl_4 bei 20 °C)

	Tetracyanäthylen	Naphthalin	Durol	Hexamethylbenzol
a_ε	1,357	0,245	0,059$_1$	0,175
b	0,245	— 0,434	— 0,701	— 0,744
$a_{n_D^2}$	—	0,307	0,116	0,208
c	— 0,80	0,101	0,268	0,372
$P_{S_{\xi_S\to 0}}$	65,50	44,47	46,34	57,06
$R_{S_{\xi_S\to 0}}$	—	43,64	44,61	53,42

Tabelle 12. *Dielektrische Messungen am System Chloranil–Naphthalin in CCl_4 bei 20° C*

Mittelwert $\bar{P}_{DA} = 115{,}9 \pm 1{,}4$ ($^{v}P_{DA} = 99 \pm 1$)

$\mu_{DA} = 0{,}90 \pm 0{,}04$ [D]

Nr.	$\xi_{DA} \cdot 10^4$	$\xi_A \cdot 10^4$	$\xi_D \cdot 10^4$	ε	d	P_{DA}
1	1,215	3,576	207,9	2,2466	1,5796	100,0 ± 16,5
2	1,434	4,222	245,5	$2{,}2479_5$	1,5766	128,7 ± 13,9
3	1,521	3,365	262,2	$2{,}2488_5$	1,5755	115,7 ± 13,1
4	1,649	3,143	262,2	$2{,}2490_5$	$1{,}5755_5$	128,4 ± 12,1
5	1,900	4,204	327,6	2,2525	$1{,}5709_4$	116,6 ± 10,5
6	1,997	3,808	317,6	2,2521	1,5718	114,1 ± 10,0
7	2,124	3,602	321,3	$2{,}2521_5$	$1{,}5713_4$	115,7 ± 9,4
8	2,395	4,566	380,9	$2{,}2555_5$	1,5673	110,4 ± 8,3
9	2,496	4,234	377,6	$2{,}2558_5$	$1{,}5678_1$	117,0 ± 8,0
10	2,837	4,811	429,2	2,2581	$1{,}5637_2$	114,9 ± 7,0

Tabelle 13. *Dielektrische Messungen am System Chloranil -Durol in CCl_4 bei 20° C*

Mittelwert $\bar{P}_{DA} = 118{,}0 \pm 0{,}5$ ($^{v}P_{DA} = 101 \pm 1$)

$\mu_{DA} = 0{,}90 \pm 0{,}02$ [D]

Nr.	$\xi_{DA} \cdot 10^4$	$\xi_A \cdot 10^4$	$\xi_D \cdot 10^4$	ε	d	P_{DA}
1	1,593	3,157	165,5	2,2370	$1{,}5754_5$	120,9 ± 12,5
2	1,854	5,404	196,1	$2{,}2371_6$	$1{,}5716_2$	122,0 ± 10,8
3	1,970	3,903	204,6	$2{,}2372_6$	$1{,}5707_5$	118,8 ± 10,1
4	2,044	5,110	199,2	$2{,}2372_3$	1,5713	120,3 ± 9,7
5	2,353	5,883	229,3	$2{,}2380_5$	$1{,}5682_4$	116,8 ± 8,5
6	2,796	5,541	290,4	$2{,}2389_7$	1,5614	120,3 ± 7,1
7	4,003	4,187	349,6	$2{,}2398_6$	$1{,}5547_5$	116,0 ± 5,0
8	5,331	5,577	465,7	$2{,}2416_3$	$1{,}5416_2$	118,7 ± 3,7
9	6,444	6,742	562,9	$2{,}2429_5$	1,5306	117,1 ± 3,1

Tabelle 14. *Dielektrische Messungen am System Tetracyanäthylen -Naphthalin in CCl_4 bei 20° C*

Mittelwert $\bar{P}_{DA} = 144{,}3 \pm 0{,}6$ ($^{v}P_{DA} = 110 \pm 1$)

$\mu_{DA} = 1{,}28 \pm 0{,}04$ [D]

Nr.	$\xi_{DA} \cdot 10^4$	$\xi_A \cdot 10^4$	$\xi_D \cdot 10^4$	ε	d	P_{DA}
1	1,595	1,025	231,7	$2{,}2465_3$	1,5773	148,7 ± 12,5
2	1,701	2,185	198,4	2,2446	1,5792	144,4 ± 11,7
3	1,998	2,566	233,0	$2{,}2458_7$	$1{,}5759_8$	147,1 ± 10,0
4	2,033	1,723	246,0	$2{,}2475_5$	$1{,}5761_4$	138,4 ± 9,8
5	2,157	1,386	313,2	$2{,}2511_6$	$1{,}5714_3$	142,9 ± 9,2
6	2,409	2,041	291,4	2,2501	$1{,}5728_2$	144,2 ± 8,3
7	2,784	1,789	404,3	$2{,}2565_2$	$1{,}5650_6$	145,4 ± 7,1
8	2,938	2,489	355,4	$2{,}2540_2$	$1{,}5683_6$	144,8 ± 6,8
9	3,240	2,082	470,5	2,2606	1,5606	143,7 ± 6,1

Tabelle 15. *Dielektrische Messungen am System Tetracyanäthylen—Durol in CCl_4 bei 20°C*

Mittelwert $\bar{P}_{DA} = 145{,}0 \pm 1{,}0$ ($^{v}P_{DA} = 112 \pm 1$)

$\mu_{DA} = 1{,}26 \pm 0{,}04$ [D]

Nr.	$\xi_{DA} \cdot 10^4$	$\xi_A \cdot 10^4$	$\xi_D \cdot 10^4$	ε	d	P_{DA}
1	1,217	0,639	56,64	$2{,}2360_3$	$1{,}5872_4$	$156{,}4 \pm 16{,}4$
2	1,265	0,600	36,68	2,2356	$1{,}5893_7$	$145{,}8 \pm 15{,}8$
3	1,303	0,454	69,15	$2{,}2358_4$	$1{,}5855_3$	$154{,}6 \pm 15{,}3$
4	2,222	1,167	103,50	$2{,}2371_5$	1,5817	$159{,}7 \pm 9{,}0$
5	2,363	0,824	125,42	2,2371	1,5791	$147{,}6 \pm 8{,}5$
6	2,953	1,550	137,53	2,2377	$1{,}5776_8$	$147{,}6 \pm 6{,}8$
7	3,836	1,818	111,20	2,2375	$1{,}5803_6$	$139{,}6 \pm 5{,}2$
8	3,975	1,385	210,98	$2{,}2388_3$	$1{,}5692_6$	$141{,}0 \pm 5{,}0$

Tabelle 16. *Dielektrische Messungen am System Tetracyanäthylen—Hexamethylbenzol in CCl_4 bei 20°C*

Mittelwert $\bar{P}_{DA} = 160 \pm 2$ ($^{v}P_{DA} = 122 \pm 1$)

$\mu_{DA} = 1{,}35 \pm 0{,}05$ [D]

Nr.	$\xi_{DA} \cdot 10^4$	$\xi_A \cdot 10^4$	$\xi_D \cdot 10^4$	ε	d	P_{DA}
1	2,248	0,0944	211,3	$2{,}2469_8$	1,5683	$169{,}4 \pm 8{,}9$
2	3,626	0,1969	136,3	1,2452	$1{,}5769_5$	$180{,}5 \pm 5{,}5$
3	5,658	0,2814	247,5	$2{,}2501_7$	$1{,}5635_8$	$166{,}1 \pm 3{,}5$
4	6,390	0,3469	240,2	$2{,}2500_3$	1,5645	$155{,}1 \pm 3{,}1$
5	6,594	0,4297	173,9	$2{,}2478_7$	1,5721	$170{,}2 \pm 3{,}0$
6	8,686	0,6162	193,5	$2{,}2493_8$	$1{,}5697_2$	$157{,}9 \pm 2{,}3$
7	8,943	0,6747	179,6	$2{,}2489_8$	1,5717	$150{,}5 \pm 2{,}2$
8	9,255	0,6032	244,1	2,2513	$1{,}5632_8$	$159{,}8 \pm 2{,}1$
9	11,491	0,8151	255,9	$2{,}2526_3$	$1{,}5617_4$	$154{,}0 \pm 1{,}7$
10	12,957	0,9775	260,2	2,2526	1,5594	$166{,}6 \pm 1{,}5$

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 349—356 (1961)

Das allgemeine Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung mit besonderer Berücksichtigung von Salzschmelzen

Von

CESARE SINISTRI*

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 9. Mai 1961)

Zusammenfassung

Das Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung wird mit Hilfe von Beziehungen der klassischen Thermodynamik für binäre Mischungen, deren Komponenten beliebige Dissoziationsgrade aufweisen können, diskutiert. Die allgemeine Gültigkeit der Beziehung:

$$\lim_{x \to 0} \frac{\Delta T}{x} = \nu K_0$$

wird bewiesen und insbesondere auf Salzschmelzen angewandt. (ΔT ist die Schmelzpunktserniedrigung, x der stöchiometrische Molenbruch des gelösten Stoffes, K_0 eine Konstante und ν die Zahl der Teilchen, die bei der Dissoziation eines Moleküls des gelösten Stoffes bei unendlicher Verdünnung entstehen, soweit diese Teilchenarten nicht im Lösungsmittel auftreten.) Es zeigt sich, daß man durch Messungen der Schmelzpunktserniedrigung nur relative Aussagen über den Molekularzustand des gelösten Stoffes und/oder des Lösungsmittels gewinnen kann. Ferner werden Formeln für mäßige Konzentrationen des Gelösten abgeleitet und erörtert.

Einleitung

Unsere Kenntnisse über Salzschmelzen sind unvollständig. Es fehlt z. B. ein sicheres Kriterium für die Bestimmung der Dissoziation der Salze in diesen Systemen.

Man könnte zunächst zur Beantwortung der Frage, ob sich entweder ein undissoziiertes Molekül oder ein Ionenpaar bildet, etwa von folgenden Kriterien ausgehen:

* Heimatanschrift: Istituto di Chimica Fisica, Università di Pavia (Italien).

a) Abstand zweier Ionen in bezug auf einen kritischen Wert,

b) Aufenthaltsdauer eines Ions in der Nähe eines anderen Ions, verglichen mit den normalen molekularen Schwingungszeiten.

An Hand dieser beiden Kriterien erscheint es schwer verständlich, wieso man die genannten Systeme als vollständig dissoziiert ansehen kann, wie dies in der Literatur meist geschieht. Wenn man sich nämlich eine Salzschmelze aus einer Elektrolytlösung durch Entzug des Lösungsmittels hergestellt denkt, werden im Grenzfalle des Verschwindens der Lösungsmittelmoleküle die Ionen ohne Sovathülle sehr eng benachbart sein und starke COULOMB- und van der WAALS-Kräfte aufeinander ausüben. Die Wahrscheinlichkeit, daß dann eins der beiden oben genannten Kriterien insofern erfüllt ist, daß sich Ionenpaare bilden, ist groß.

Die Annahme, Salzschmelzen seien vollständig dissoziiert, rührt daher, daß die ersten Meßergebnisse über Salzschmelzen scheinbar einfachen Gesetzen folgten und daß man eine hohe elektrische Leitfähigkeit fand.

Wir wollen im folgenden zeigen, wie das Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung einer Salzschmelze seine klassische Form beibehält, unabhängig davon, ob man sich die Komponenten vollständig oder unvollständig dissoziiert denkt. Die Ableitung wird für den einfachen Fall eines binären Systems durchgeführt; aber man kann die Beweisführung leicht auf kompliziertere Fälle ausdehnen.

Das Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung

Schon seit vielen Jahren war dieses Gesetz von mehreren Autoren mehr oder weniger qualitativ erkannt worden, so von BRAY[1] (1912), LEWIS und RANDALL[2] (1927), KORDES, BERGMANN und VOGEL[3] (1951). HAASE[4] hat als erster 1952 eine exakte Ableitung gegeben. Aber seine Formulierung beschränkt sich auf vollständig dissoziierte Komponenten. Im folgenden wollen wir die Ableitung auf den Fall unvollständiger Dissoziation ausdehnen.

Wir behandeln ein System mit den Komponenten *1* (Lösungsmittel) und *2* (gelöster Stoff). Es bedeuten:

[1] W. C. BRAY, Z. physik. Chem. **80** (1912) 251.

[2] G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik, McGraw-Hill, Wien 1927.

[3] E. KORDES, W. BERGMANN und W. VOGEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 600.

[4] R. HAASE, Comptes Rendus 2e Réunion de Chimie Physique (Paris 1952); Z. Naturforsch. 8a (1953) 380.

n_1 bzw. n_2 die Molzahl des Stoffes *1* bzw. *2*,

$x \equiv n_2/n_1 + n_2$ den stöchiometrischen Molenbruch von *2*,

der Index i die Partikelarten *1*, $a, b \ldots l$, die aus *1* in Lösung stammen,

x_i den wahren Molenbruch der Teilchensorte i,

f_i den Aktivitätskoeffizienten der Partikelart i,

ν_i die Zahl der Teilchen der Sorte i, die aus einem Molekül *1* stammen,

$\sum_i \nu_i \equiv \nu_1$ die Gesamtzahl der Teilchen, die aus einem Molekül *1* stammen,

ν_i' die Zahl der Teilchen der Sorte i, die aus einem Molekül *2* stammen,

$\eta\nu + \sum_i \nu_i' \equiv \nu_2$ die Gesamtzahl der Teilchen, die aus einem Molekül *2* stammen, $\eta\nu$ die Zahl der von i verschiedenen Teilchen und ν die Gesamtzahl der Teilchen, die aus einem Molekül *2* bei unendlicher Verdünnung entstehen und keine Dissoziationsprodukte des Lösungsmittels sind*.

Für das Gleichgewicht zwischen der reinen festen Komponente *1* und der binären Schmelze haben wir:

$$\mu_1(T, P, x) = \mu_1^*(T, P). \tag{1}$$

Dabei ist μ_1 bzw. μ_1^* das „makroskopische" chemische Potential der Komponente *1* in der Flüssigkeit bzw. in der festen Phase, T die absolute Temperatur und P der Druck.

Das totale Differential für $P = \text{const}$ lautet:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x,P} dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,P} dx = \left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T}\right)_P dT$$

oder mit (1):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,P} = \left[\left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{x,P}\right] \frac{dT}{dx} = \frac{H_1 - H_1^*}{T} \frac{dT}{dx} = \frac{L}{T} \frac{dT}{dx},$$

wobei H_1 bzw. H_1^* die partielle molare Enthalpie der Komponente *1* in der flüssigen bzw. festen Phase und $L = H_1 - H_1^*$ die differentielle

* ν ist im Normalfall eine ganze Zahl, kann aber prinzipiell eine beliebige positive Zahl sein. η entspricht formal einem Dissoziationsgrad des Gelösten. Die Größen ν_i, ν_i' und η sind Konzentrationsfunktionen.

Schmelzwärme ist. Es ergibt sich also als allgemeine Gleichung für das Schmelzgleichgewicht:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T}{L}\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x}\right)_{T,P} (P = \text{const}). \tag{2}$$

Man kann nun das „makroskopische" chemische Potential μ_1 der Komponente *1* durch die chemischen Potentiale μ_i der einzelnen Teilchenarten i ausdrücken:

$$\mu_1 = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (i = 1^*, a, b \ldots l) \tag{3}$$

oder auch

$$\mu_1 = \sum_i \nu_i \mu_{i0}(T, P) + RT\left[\sum_i \nu_i \ln x + \sum_i \nu_i \ln f_i\right]. \tag{4}$$

Dabei ist R die Gaskonstante und μ_{i0} ein nur von T und P abhängiger Standardwert von μ_i. Die ν_i sind Funktionen der Konzentration x (vgl. unten). Diese Formulierung ist gleichwertig mit der anderen, gewöhnlich benutzten:

$$\mu_1 = \sum_{i=a}^{l} \lambda_i \mu_i \quad (i = a, b \ldots l), \tag{5}$$

wobei λ_i der stöchiometrische Koeffizient für die Teilchenart i in der Reaktionsgleichung für das Dissoziationsgleichgewicht darstellt und die Summe über alle Teilchenarten i des Lösungsmittels, ausgenommen die Partikelsorte 1^*, zu erstrecken ist. Wenn wir in der Summe in Gl. (3) μ_1 isolieren, erhalten wir nämlich:

$$\mu_1 = \sum_{i=a}^{l} \nu_i \mu_i + \nu_{1^*} \mu_1 \tag{6}$$

oder

$$\mu_1 = \sum_{i=a}^{l} \frac{\nu_i}{1-\nu_{i^*}} \mu_i, \tag{7}$$

wobei ν_{1^*} die Zahl der Teilchenarten 1^* (undissoziierte Moleküle des Lösungsmittels) in der Flüssigkeit ist und $1 - \nu_{1^*}$ dem Dissoziationsgrad des Lösungsmittels entspricht.

Durch Vergleich der Gl. (7) mit Gl. (5) ergibt sich:

$$\lambda_i = \frac{\nu_i}{1-\nu_{1^*}}, \tag{8}$$

wobei λ_i wieder eine Konstante ist.

Damit ist die Definition der λ_i verifiziert.

Im allgemeinen sind die Größen

$$\eta = f_1(x), \ \nu_i = f_2(x) \text{ und } \nu_i' = f_3(x) \tag{9}$$

unbekannte stetige Funktionen von x. Aber für $x \to 0$ folgt:

$$\begin{cases} \eta = 1, \\ \nu_i = \nu_{i0} \quad (\therefore \nu_{10} = \sum_i \nu_{i0}) \\ \nu_i' = \nu_{i0}' \quad (\therefore \nu_{20} = \nu + \sum_i \nu_{i0}'). \end{cases} \tag{10}$$

Hierin können ν_{i0} bzw. ν_{i0}' beliebige positive Zahlen sein (Null einschließlich).

Nun ergibt sich aus der Definition des wahren Molenbruches:

$$x_i = \frac{\nu_i n_1 + \nu_i' n_2}{\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2} = \frac{\nu_i + x(\nu_i' - \nu_i)}{\nu_1 + x(\nu_2 - \nu_1)}. \tag{11}$$

Für $\ln f_i$ können wir folgende Potenzreihe ansetzen[5]:

$$\ln f_i = \Omega_i + b_i x^n + \ldots \qquad (n > 1), \tag{12}$$

wobei Ω_i (T, P) eine endliche Größe (einschließlich Null) ist, die von der Wahl des Standardzustandes abhängt, $b_i(T, P)$ eine Konstante und n eine Zahl größer als Eins darstellt.

Wir wählen die Normierung:

$$\lim_{x \to 0} \ln f_i = -\left(\ln x_{i0} + \frac{\mu_{i0}}{RT_0}\right), \tag{13}$$

worin $x_{i0} \equiv \lim_{x \to 0} x_i = \nu_{i0}/\nu_{10}$ ist.

Nun können wir für $x \to 0$ Gl. (2) mit Gl. (4) kombinieren:

$$-\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = \lim_{x \to 0} \frac{\Delta T}{x} = -\frac{RT_0^2}{L_0} \left(\frac{1}{RT_0} D_0 \sum_i \nu_i \mu_{i0} + D_0 \sum_i \nu_i \ln x_i + D_0 \sum_i \nu_i \ln f_i\right). \tag{14}$$

Hierin ist T_0 der Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels, $\Delta T = T_0 - T$ die Schmelzpunktserniedrigung, L_0 die molare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels bei der Temperatur T_0 und D_0 der Operator:

$$D_0 = \lim_{x \to 0} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Wenn man die Differentiationen in Gl. (14) ausführt, erhält man mit Hilfe von Gl. (9), (10), (11), (12) und (13):

$$\lim_{x \to 0} \frac{\Delta T}{x} = \nu \frac{RT_0^2}{L_0} = \nu K_0, \tag{15}$$

[5] R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956, S. 24, 357ff.

wobei $K_0 = RT_0^2/L_0$ ist und ν die Gesamtzahl der Teilchen bedeutet, die aus einem Molekül *2* bei unendlicher Verdünnung entstehen und keine Dissoziationsprodukte des Lösungsmittels darstellen.

Dieses Resultat entspricht der allgemeinen Regel, nach der man durch die Grenzgesetze nur relative Aussagen über den Molekularzustand des gelösten Stoffes und/oder des Lösungsmittels machen kann.

Es sei abschließend noch einmal darauf hingewiesen, daß wir für die Ableitung von Gl.(15) keine spezifizierte Hypothese über den Molekularzustand des Stoffes *1* bzw. *2* benutzt haben.

Das Gesetz bei mäßigen Konzentrationen des Gelösten

Nun wollen wir Gl.(2) für mäßige Konzentrationen des Gelösten integrieren. Wenn wir der Einfachheit halber ν_i bzw. x_i als unabhängig von T ansetzen, erhalten wir mit Gl.(12) und (13):

$$\int_{T_0}^{T} \frac{L'(T)}{RT^2}\, dT = \sum_i \nu_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}} + x^n \sum_i \nu_i b_i + \cdots \quad (n > 1), \qquad (16)$$

worin $L' = H_{10} - H_1{}^*$ die molare Schmelzwärme der reinen Komponente *1* bei der Temperatur T ist[4,5]; oder auch:

$$-\frac{\overline{L'}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) = \sum_i \nu_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}} + x^n \sum_i \nu_i b_i + \cdots \quad (n > 1), \qquad (17)$$

wobei $\overline{L'}$ eine mittlere Schmelzwärme für den Temperaturbereich zwischen T_0 und T darstellt und durch die Beziehung

$$-\overline{L'}\,(1/T - 1/T_0) \equiv \int_{T_0}^{T} L'/T^2\, dT$$

definiert ist*.

* Man muß beachten, daß die gewöhnlich für Salzschmelzen benutzte Gleichung:

$$\ln N_1 = -\frac{\overline{L'}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right),$$

(N_1 = Stöchiometrischer Molenbruch des Stoffes *1*) bei mäßigen Konzentrationen im allgemeinen falsch ist [vgl. Gl.(3) oder (5)], auch wenn man annehmen kann, daß der Aktivitätskoeffizient des Lösungsmittels gleich 1 und das Lösungsmittel vollständig dissoziiert ist.

Für ganz verdünnte Lösungen wird die Summe $\sum_i \nu_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}}$ von (17) in eine TAYLORreihe nach x entwickelt, und es werden alle höheren Terme als der quadratische vernachlässigt:

$$\sum_i \nu_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}} = -\nu x + \frac{x^2}{2} \left[-2\nu(1 + D_0\eta) + \frac{\nu_{20}^2 - (D_0\nu_1)^2}{\nu_{10}} - \sum_i \frac{\nu_{i0}'^2 - (D_0\nu_i)^2}{\nu_{i0}} \right]. \tag{18}$$

Aber für ganz verdünnte Lösungen ist auch:

$$\frac{L'}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \simeq \frac{L_0}{RT_0^2} \Delta T = \frac{\Delta T}{K_0}. \tag{19}$$

Also wird aus Gl. (17) mit (18) und (19):

$$\frac{\Delta T}{x} = \nu K_0 + x\,Q - x^{n-1}\,R + \ldots \quad (n > 1) \tag{20}$$

mit

$$Q \equiv \frac{K_0}{2}\left[2\nu(1 + D_0\eta) - \frac{\nu_{20}^2 - (D_0\nu_1)^2}{\nu_{10}} + \sum_i \frac{\nu_{i0}'^2 - (D_0\nu_i)^2}{\nu_{i0}}\right],$$

$$R \equiv K_0 \sum_i \nu_i b_i.$$

Für geschmolzene Salze in den einfachsten Fällen, bei denen die Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten schwach ist, kann man in Gl. (20) annäherungsweise $D_0\nu_i = 0$, $D_0\nu_1 = 0$ und $\sum_i \nu_i b_i \simeq \sum_i \nu_{i0} b_i$ setzen; außerdem ist auch wahrscheinlich $n = 2$*.

In diesem Fall erhält man aus Gl. (20):

$$\frac{\Delta T}{x} = \nu K_0 + x(Q' - R') + \ldots \tag{21}$$

mit:

$$Q' - R' \equiv K_0\left[\nu(1 + D_0\eta) - \frac{1}{2}\frac{\nu_{20}^2}{\nu_{10}} + \frac{1}{2}\sum_i \frac{\nu_{i0}'^2}{\nu_{i0}} - \sum_i \nu_{i0} b_i\right].$$

Die Kurven $\Delta T/x = f(x)$ müssen also in verdünnten Lösungen linear verlaufen, wie die Experimente an vielen geschmolzenen Salzen und Salzhydraten zeigen.

* Das ist bestimmt z. B. für einfache Mischungen $AC + BC$ mit gemeinsamem Ion der Fall[6].

[6] Vgl. z. B.: J. H. HILDEBRAND and E. J. SALSTROM, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4257; C. SINISTRI, Ricerca Sci., im Druck.

Der Wert von $D_0\eta$ ist eine Funktion des Ionengleichgewichts in der Lösung; für den einfachen Fall, daß das Gelöste ohne Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel nach der Gleichung

$$AC \rightleftharpoons A + C \tag{22}$$

dissoziiert, ist

$$2D_0\eta = -k^{-1}, \tag{23}$$

worin k die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (22) ist.

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für die freundliche Aufnahme im Institut für Physikalische Chemie der T.H. Aachen und für seine stete Unterstützung und Anleitung.

Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 30, S. 357—359 (1961)

Kurze Mitteilung

A Simple Combustion Detector for Gas Chromatography

With 1 figure

(Received October 26, 1961)

In routine quantitative analysis by gas chromatography, with relatively large samples and moderate sensitivity, JANÁK's nitrometer detector[1–13] is still widely used. Its extremely simple construction with its integral response often offsets the advantages of expensive ionization detectors. The nitrometer detector is limited, however, to vapors which do not condense at room temperature and which are not attacked by alkali. This can be overcome only by additional equipment, such as a methane converter consisting of a copper oxide combustion chamber followed by hot aluminum carbide. The present detector is, instead, a simple supplement for the analysis of combustible organic vapors.

---

[1] J. JANÁK, Coll. Czech. Chem. Comm. **18** (1953) 798.

[2] J. JANÁK, Coll. Czech. Chem. Comm. **19** (1954) 684.

[3] N. H. RAY, Analyst **80** (1955) 853.

[4] H. HRAPIA und H. G. KÖNNECKE, J. prakt. Chem., Nr. 4, **3** (1956) 106.

[5] F. VAN DE CRAATS, Analytica chim. Acta **14** (1956) 136.

[6] J. JANÁK, Mikrochim. Acta 1038 (1956).

[7] J. JANÁK, Chem. Techn. **8** (1956) 125.

[8] C. ROUIT, Vapour Phase Chromatography (ed. D. H. DESTY), p. 291. Butterworths Sci. Publ., London 1957.

[9] J. JANÁK, idem, p. 247.

[10] E. LEIBNITZ, H. HRAPIA und H. G. KÖNNECKE, Brennstoff-Chem. **38** (1957) 14.

[11] P. G. SEVENSTER, South African ind. Chemist **12** (1958) 75.

[12] J. JANÁK und K. TESAŘÍK, Coll. Czech. Chem. Comm. **24** (1959) 536.

[13] J. SUROVÝ, Chem. Listy **54** (1960) 263.

This new combustion detector merely registers the increase in volume, due to the formation of new molecules, of organic vapors burned over heated copper oxide in a current of nitrogen at atmospheric pressure. Its simplest version, without even an alarm device[14] to signal the arrival of each vapor component, consists of an electric furnace containing a silica combustion chamber[15] to which a microburette is attached. The microburette[13] is essentially a horizontal capillary within which a drop of mercury can move.

The dead volume within the combustion chamber must be small and the excess pressure in it should be very slight. There must be enough copper oxide (regenerated by passing air through it while the

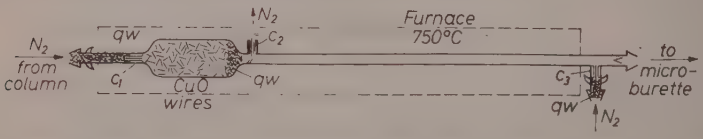


Fig. 1. qw = quarz wool; c = capillaries (int. diam.: 1 mm., length: 10 mm.); c_1 and c_3 are plugged each with a single Ni—Cr wire; c_2 is regulated by several thinner ones

furnace is on) to avoid detector response to a large sample of hydrogen. The flow impedance of capillaries c_1 and c_3 must be quite high, while the nitrogen flow rates should be kept as low as possible. The purpose of the nitrogen flow through c_3 is to prevent the condensation of combustion products within the detector. The quarz wool before c_1 must be checked for occasional deposition of tar due to pyrolysis.

Theoretically the gas amplification within the detector can be deduced for any compound from its empirical formula; it increases with the molecular weight of the substance. In reality, however, it is diminished by a factor determined by each model and every particular set of flow rates used. A typical response for 1 ml of propane, for example, is 2.75 ml of nitrogen, with a flow rate of 8 ml/min. through c_1 and 4 ml/min. through c_3.

Despite its integral response, this detector is differential. In this respect it resembles the flow impedance detector[16] as well as the

---

[14] S. Behrendt, Z. physik. Chem. Neue Folge **21** (1959) 240.

[15] S. D. Norem, Gas Chromatography, p. 191. Academic Press Inc., New York 1958.

[16] J. H. Griffiths, D. H. James and C. S. G. Phillips, Analyst **77** (1952) 897.

common dynamic method of gas analysis of comparing the flow rates before and after a trap containing an absorbent specific to the component determined. To be properly registered, the eluted vapor components must thus arrive in sharply concentrated bands.

Acknowledgement

The author's thanks are due to Professor W. Jost for his continued interest and unfailing support of this work.

St. Behrendt

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Buchbesprechungen

Metallic Corrosion Inhibitors. Von I. N. Putilova, S. A. Balezin und V. P. Barannik, übersetzt aus dem Russischen von G. Ryback. Pergamon Press, London 1960. 196 Seiten. Preis 63s.

Die Breite der technischen Erfahrungen, die in der Sowjet-Union auf vielen Gebieten unter Aufbietung hoher Mittel und mit großem personellem Einsatz gewonnen werden, ist der Technik des Westens immer noch schwer zugänglich. Die sprachlichen Schwierigkeiten stellen eines der Haupthindernisse dafür dar. Deshalb ist es sehr verdienstvoll, wenn westliche Verlage russische Monographien in der Sprache herausbringen, die im Westen am geläufigsten ist.

Das vorliegende Buch vermittelt einen guten Überblick über die in Rußland gewonnenen Erfahrungen von der Wirkung zahlreicher Korrosionsinhibitoren bei den verschiedenen Gebrauchsmetallen. Im Vordergrund stehen die praktischen Gesichtspunkte. Dementsprechend ist die Darstellung im wesentlichen phänomenologisch, selbst in den beiden einleitenden Kapiteln, in denen über den Mechanismus der Inhibition gesprochen wird. Die Einteilung des Stoffes ist nach der Art des Korrosionsmediums (sauer, alkalisch, neutral, nichtwäßrig) vorgenommen worden. Ein ausführliches Register der behandelten Inhibitoren erlaubt eine schnelle Orientierung über die Wirkung der verschiedenen Stoffgruppen. Das Buch stellt eine sehr nützliche Ergänzung zum westlichen Schrifttum über Korrosionsinhibitoren dar und sollte deshalb in allen einschlägigen Bibliotheken zu finden sein.

H. Gerischer, Stuttgart

Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. Volume 2, Part 2 (Semiconductors). Von M. Desirant und J. L. Michiels. Academic Press, London und New York 1960. 1284 Seiten. Preis DM 72,—.

Über den zweiten Halbleiterband des im ganzen vier Bände umfassenden Werkes gilt im wesentlichen das, was bereits über den ersten Band gesagt wurde.

Dieser Band behandelt vorwiegend die Verbandshalbleiter (III—V-Verbindungen usw.), außerdem die technischen Anwendungen, Transistoren, Gleichrichter usw. Die Vorträge sind unter folgenden Überschriften geordnet: Semiconductor Compounds, Semiconductor Applications, Semiconductor Devices, Semiconductor Power Rectifiers.

Wie schon beim ersten Band gesagt wurde, ist das ganze Werk weniger als Lehrbuch gedacht, als für wissenschaftliche Bibliotheken, wo es als Nachschlagewerk durchaus einen Platz unter den Standardwerken behaupten kann.

W. Güth, Stuttgart

Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie. Von G. Schay. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960. Preis DM 29,80.

Der Autor gibt in seinem Werk eine sorgfältige Darstellung der physikalisch-chemischen Grundlagen der Gaschromatographie. Während in anderen Monographien die analytischen Anwendungen der Gaschromatographie im Vordergrund stehen, behandelt Schay in vier ausführlichen Abschnitten zunächst allgemein das Absorptionsgleichgewicht, dann das Absorptionsgleichgewicht von Gasen und Dämpfen an festen Oberflächen, ferner die Theorie der frontalen Gaschromatographie und schließlich die Theorie der Entwicklungschromatographie. An diese Abschnitte schließen sich noch zwei weitere an, die sich mit der Meßtechnik und den analytischen Anwendungen der Gaschromatographie befassen. Sie sind bewußt kürzer und weniger ins einzelne gehend gehalten. Die analytischen Beispiele hätten der Grundkonzeption der Monographie entsprechend auf die wesentlichen Möglichkeiten der Methode gegründet, vielleicht charakteristischer ausgewählt werden können, und sollten nicht nur einfache Beispiele für die Anwendung der Gaschromatographie in der Analyse sein. Als Ergänzung zu den mehr experimentell und analytisch gehaltenen Werken ist das Buch von Schay durchaus zu empfehlen. *Kienitz, Ludwigshafen/Rhein*

Halbleiterprobleme. In Referaten des Halbleiterausschusses auf Tagungen des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften, Pyrmont 1959, Band V, herausgegeben von Prof. Dr. F. Sauter, Köln. Friedr. Vieweg und Sohn. Braunschweig 1960, 343 Seiten mit 132 Abbildungen. Preis DM 48,—.

Der vorliegende fünfte Band der bekannten Buchreihe unterscheidet sich in zwei Punkten von den früher erschienenen Bänden. Er enthält neben den Referaten der Tagung des Halbleiterausschusses in Pyrmont 1959 weitere zusammenfassende Berichte über Teilgebiete der Festkörperphysik, sowie einige Ergänzungen und Berichtigungen zu früheren Beiträgen. Die ausführliche Bearbeitung und Kommentierung der einzelnen Referate durch den Herausgeber sind dagegen weggefallen.

Der Band enthält folgende Referate des Halbleiterausschusses: O. G. Folberth: Überblick über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der A^{III}-B^{V}-Verbindungen. Hier wird — breiter als der Titel es vermuten läßt — über die gesamte Technologie der heute in der Technik so bedeutsam gewordenen halbleitenden Verbindungen der III. und V. Gruppe des periodischen Systems berichtet. H. Krömer: Negative effektive Massen in Halbleitern. Dieser Beitrag behandelt ein enges aber reizvolles Gebiet der Physik des Germaniums und des Siliziums, die durch die ‚gewellte' (warped) Struktur des Valenzbandes in begrenzten Gebieten der Brillouin-Zone auftretenden anormalen scheinbaren Massen der Löcher und die damit verbundenen Effekte. H. Schmidt: Einfluß von Bandstruktur und Elektron-Gitter-Wechselwirkung auf die Lichtabsorption in Halbleitern. Hier wird die theoretische Analyse der Struktur des Absorptionsspektrums in Halbleitern voll durchgeführt. O. Madelung: Das Verhalten von Halbleitern in hohen Magnetfeldern. Dieser Beitrag umfaßt die physikalischen Phänomene, die mit der Quantisierung der Bahnen der Elektronen und Löcher

in Halbleitern verbunden sind. D. Geist: Der Maser. Die Arbeitsweise und die Anwendungsmöglichkeiten dieses Mikrowellen-Verstärkers werden ausführlich diskutiert.

Zu diesen Referaten tritt ein Bericht von J. Jaumann über neuere Ergebnisse der Ultrarotspektroskopie von festen Körpern und eine sehr ausführliche Arbeit von K. Hauffe und W. Schottky über Deckschichtbildung auf Metallen, in der dieses Gebiet erschöpfend behandelt wird. Schließlich enthält dieser Band zwei Nachträge zu früheren Beiträgen von K. Zückler und von J. Teltow.

Die Auswahl der Beiträge gibt, wie auch in den früheren Bänden, einen Überblick über die aktuellen Probleme der Halbleiterphysik von rein theoretischen Problemen bis zur technischen Anwendung. Die Hinzunahme zweier Berichte, die über reine Halbleiterprobleme hinausgehend auch für die Metallphysik von Interesse sind, ist zu begrüßen. Durch Aufnahme solcher Beiträge aus den Grenzgebieten zwischen den verschiedenen Richtungen der Festkörperphysik könnte auch in den folgenden Bänden der immer stärker werdenden Spezialisierung entgegengetreten werden — und gleichzeitig ein größerer Leserkreis angesprochen werden. *O. Madelung, Marburg/Lahn*

Physical Methods in Chemical Analysis. Band I. 2., verbesserte Auflage. Herausgegeben von Walter G. Berl. Academic Press, New York und London 1960. XIV und 686 Seiten. Preis $19,00.

Unter Mitwirkung von 16 amerikanischen Strukturforschern, darunter W. R. Brode, H. H. Nielsen und R. A. Oetjen werden folgende Methoden behandelt: Absorption von Röntgen- und Gammastrahlen (28 Seiten, ohne Röntgen-Fluoreszenz), Beugung von Röntgenstrahlen an Pulvern, Metallen und Fasern (157), Absorptionsspektroskopie (64, inkl. Kolorimetrie, ohne Lumineszenz), Emissionsspektroskopie (78), Infrarot- und Raman-Spektroskopie (85), Brechzahl-Messung (51), Massenspektroskopie (84), Elektronen-Mikroskopie (72) und Elektronen-Beugung (42).

Das Gewicht der Darstellung ist im allgemeinen mehr auf die experimentellen, apparativen Aspekte der Methoden gelegt als auf die Beschreibung von Theorien, Auswerteverfahren und Ergebnissen. Die Darstellungen sind sorgfältig und klar, wenn auch notwendigerweise knapp. Mehr als 1300 Zitate erleichtern das Einarbeiten in spezielle Gebiete. Zur ersten Orientierung ist das Buch hervorragend geeignet. *Ernst Lippert, Stuttgart*

Physik und Technik der Ultrarotstrahlung. Von W. Brügel. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover 1961. 434 Seiten mit 225 Abbildungen und 17 Tabellen. Gr. 8°. Preis: Ganzleinen DM 48,—.

Da die Einteilung des nunmehr in der zweiten Auflage erschienenen Buches im wesentlichen beibehalten wurde, gelten auch weiterhin die Ausführungen von G. Tränckler [Z. physik. Chem. **201** (1952) 191] bei der Besprechung der ersten Auflage. Selbstverständlich bedingen die Fortschritte auf dem Gebiet der Ultrarottechnik in den letzten zehn Jahren eine erhebliche Erweiterung des Umfangs um 184 Seiten.

Nach einer Einführung in die Gesetze der Temperaturstrahlung werden die verschiedenen Wechselwirkungen der Strahlung mit Materie besprochen (Absorption, Reflexion, Streuung und Dispersion). Neu erscheint hier der Abschnitt über Streureflexion. Die Kapitel 3 bis 6 behandeln Strahlungsquellen, Methoden der spektralen Zerlegung, Strahlungsempfänger und kommerzielle Ultrarotgeräte, wobei auch die Interferenzspektroskopie berücksichtigt wird. In dem an sich ausführlichen Abschnitt über Absorptionsfilter (S. 126) vermißt man noch eine Erwähnung der Halbleiterfilter aus Silicium, Germanium, Indiumarsenid und Indiumantimonid, die wegen ihrer kurzwelligen Absorptionsgrenze schon häufig Verwendung finden. Das große Angebot an Ultrarotspektralphotometern auf dem Markt war wohl der Anlaß für den Autor, die Bauprinzipien näher zu erläutern und einen Abschnitt über weitere Zubehörteile hinzuzufügen. Auf den S. 207 und 208 fehlt, daß es auch für die Spektrographen von Leitz, von Hilger & Watts H 800 und von Perkin-Elmer Modell 221 Prismen-Gitter-Austauscheinheiten gibt. Neu ist der Artikel über die verschiedenen Ultrarotbildwandler. Den Abschluß des ersten Teils des vorliegenden Buches bildet das Kapitel Strahlungsmessungen, in dem die Methoden beschrieben werden, nach denen man z. B. die Gesamtstrahlung eines Körpers, die Dispersion eines Stoffes, den kritischen Winkel der Totalreflexion, die optischen Konstanten der Metalle und hohe Temperaturen bestimmen kann.

Im kürzeren zweiten Teil behandelt der Verfasser auf 120 Seiten die Anwendungen der Ultrarotstrahlung in der Photographie, der Medizin, der Chemie und auf verschiedenen Gebieten der Technik. Unter anderem werden nunmehr auch die Ziel- und Steuergeräte in der Raketentechnik sowie die Ultrarottarnung und die thermische Ortung in ihren Prinzipien erläutert. Ebenfalls neu ist ein Abschnitt über Probleme der Raumbeheizung. Da der Autor ein weiteres Buch über die Einführung in die Ultrarotspektroskopie geschrieben hat, das demnächst in seiner dritten Auflage erscheinen soll, wird die Schwingungsspektroskopie hier nur sehr knapp auf 17 Seiten umrissen.

Besonders begrüßenswert ist die Erweiterung des Literaturverzeichnisses von 93 Zitaten auf 308 zuzüglich einer Aufstellung von 15 Monographien.

Jedem, der mit der praktischen Anwendung ultraroter Strahlung zu tun hat, ist dieses Buch zu empfehlen. Es vermittelt nicht nur als einzige Monographie in deutscher Sprache einen guten Überblick über das Gesamtgebiet der Ultrarottechnik, es enthält für den Praktiker auch manchen Hinweis zur Ergänzung des ihm zur Verfügung stehenden Gerätes. Sehr nützlich mögen die als Fußnoten vorliegenden Angaben der Bezugsquellen für bestimmte Materialien sein.

H. Prigge, Stuttgart

Isotope Effects on Reaction Rates. Von L. Melander. The Ronald Press Company, New York 1960. Mit 181 Seiten. Preis $ 6,—.

Bei der stetig anwachsenden Flut wissenschaftlicher Originalarbeiten kann der Leser kritische Zusammenfassungen der Fortschritte auf engeren Teilgebieten aus der Feder berufener Spezialisten nicht mehr entbehren. Dies gilt besonders für den experimentierenden Forscher, wenn er zur Deutung seiner Messungen einer Theorie bedarf, die noch im Flusse ist. Ihm ist solche Hilfe

stets erwünscht und diesem Bedürfnis soll auch eine neue Reihe kurzer Monographien unter dem Titel Modern Concepts in Chemistry dienen, die mit dem vorliegenden Band eröffnet wird. Die Herausgeber, Br. Crawford, W. D. McElroy und Ch. C. Price, setzen sich dabei die Darstellung des gegenwärtigen Standes der theoretischen Anschauungen und die begriffliche Synthese verschiedener Anschauungen zum Ziel.

Es ist daher auch nicht die Absicht des Melanderschen Buches, die ausgedehnte Literatur auf dem Gebiet der Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen zusammenzufassen, sondern vielmehr mit besonderem Nachdruck auf die Grundlagen den Stand von Theorie und Experiment aufzuzeigen und an Beispielen Übereinstimmung oder Diskrepanzen zwischen beiden zu untersuchen. Dies scheint in ausgezeichnetem Maße gelungen. Es entstand ein Überblick über das Gebiet der kinetischen Isotopeneffekte, das nach einer Unterbrechung während des letzten Krieges in Weiterentwicklung begriffen ist, gefördert durch neue theoretische Entwicklungen in der statistischen Mechanik der Isotopenmoleküle sowie durch die erleichterte Zugänglichkeit angereicherter stabiler Isotope.

Die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die kinetische Behandlung einfacher Systeme von Folgereaktionen werden bei Ableitung der Formeln für die Vorausberechnung von kinetischen Isotopeneffekten aus Moleküldaten vorausgesetzt. Die wechselseitigen Beziehungen der verschiedenen theoretischen Ausdrücke und die ihnen zugrunde liegenden Näherungen werden, unterstützt durch eine anschauliche diagrammatische Darstellung, aufgezeigt. Es folgt eine Erörterung der Probleme, die bei der Ermittlung von Isotopeneffekten aus experimentellen Daten auftreten.

Im experimentellen Teil (etwa zwei Drittel des Gesamtumfanges), in dem ein Eingehen auf die technische Seite der Versuche im allgemeinen unterbleiben konnte, nimmt naturgemäß der Wasserstoff—Deuterium-Isotopeneffekt (prim. und sek. Isotopeneffekt, Folgerungen auf den Reaktionsmechanismus) den breitesten Raum ein. Es schließen sich Isotopeneffekte des Kohlenstoffs (Decarboxylierungen, Substitutionen), Sauerstoffs und Schwefels sowie ein Verzeichnis des wichtigsten Schrifttums an. Die Darstellung ist prägnant. In allem — ein guter Start für eine neue Buchreihe. *Reitz, Ludwigshafen/Rhein*

Autorenregister von Band 30

Amis, E. S., s. Goldenberg, N.

Becker, K. A., Graf, G. und Stranski, I. N., Zur erzwungenen Kondensation des Arseniks. 76.

Behrendt, St., A Simple Combustion Detector for Gas Chromatography. (Kurze Mitteilung) 357.

Bok, L. D. C., and Meiring, D. H., Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of β:β-methyl-ethyl-glutaric Acid. 168.

Briegleb, G., Czekalla, J., und Reuss, G., Über das Auftreten von mehreren Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen. 316.

— — — Mesomeriemomente und Elektronenüberführungsbanden von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. 333.

Brynestad, J., Comments on the Calculation of the Liquidus Line in Binary Systems with an Intermediate Compound. 123.

Czekalla, J., s. Briegleb, G.

Eigen, M., Kustin, K., und Maass, G., Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO_2 in wäßriger Lösung. 130.

Elanwar, I. M., s. Tourky, A. R.

Euterneck, R., s. Hartmann, H.

Goldenberg, N., and Amis, E. S., The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. VII. Perchloric Acid in the Water-Ethanol-System. 65.

Graf, G., s. Becker, K. A.

Hartmann, H., und König, E., Berechnung der Normalfrequenzen von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. 215.

—, Volpers, R., und Euterneck, R., Messung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame Elektronen. 201.

Heydtmann, H., und Rinck, G., Die Kinetik des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan in der Gasphase. 250.

Kahlweit, M., s. Tappe, G.

Kirste, R., s. Schulz, G. V.

Kleinpaul, W., Berechnung von Aktivierungsenergien. IV. Konsequente Potentialkurvenmethode. 262.

—, Berechnete Aktivierungsenergien der Prozesse
$J + H_2 \rightleftharpoons JH + H$, $Br + H_2 \rightleftharpoons BrH + H$, $Cl + H_2 \rightleftharpoons ClH + H$, $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3H + H$, $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$, $CH_3 + HCH_3 \rightleftharpoons CH_3H + CH_3$, $H + CH_3H \rightleftharpoons HCH_3 + H$, $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$, $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$, $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$. (Kurze Mitteilung.) 279.

König, E., s. Hartmann, H.

— s. Schläfer, H. L.

Krause, A., Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde. 233.

Krüger, G., s. Suhrmann, R.

Kuhn, W., s. Majer, H.
Kustin, K., s. Eigen, M.
Maass, G., s. Eigen, M.
Majer, H., und Kuhn, W., Ungleichheit des Gefrierpunktes Isotonischer Systeme, II. 289.
Matthies, P., und Wendt, H., Die Kinetik der Bildung des Eisen-III-monobromokomplexes. (Kurze Mitteilung.) 137.
Meiring, D. H., s. Bok, L. D. C.
Meyerhoff, G., s. Nachtigall, K.
Nachtigall, K., und Meyerhoff, G., Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren. I. Konstruktion einer konvektionsfreien Zelle und Methodik der Versuchsauswertung. 17.
— — Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren. II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Ludwig-Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol. 35.
Reuss, G., s. Briegleb, G.
Rinck, G., s. Heydtmann, H.
Rizk, H. A., s. Tourky, A. R.
Schläfer, H. L., und König, E., Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. III. Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle. 145.
Schönert, H., Die EMK von Zentrifugalketten. 52.
Schulz, G. V., und Kirste, R., Über den Einfluß der inneren Beweglichkeit und des Lösungsmittels auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat). 171.
Schwab, G.-M., Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde. Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung von A. Krause. 238.
Sinistri, C., Das allgemeine Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung mit besonderer Berücksichtigung von Salzschmelzen. 349.
Stranski, I. N., s. Becker, K. A.
Strehlow, H., und Wendt, H., Die Bestimmung der Acidität von Schwefelsäure—Wasser-Mischungen mit der Redoxfunktion $R_0(H)$. (Kurze Mitteilung.) 141.
Suhrmann, R., Krüger, G., und Wedler, G., Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme der Metalle *Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag* durch Adsorption von Benzol bei 90° K. 1.
Tappe, G., und Kahlweit, M., Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. IV. Die Fällung von Elektrolyten aus untergekühlten wäßrigen Lösungen. 90.
Tourky, A. R., Rizk, H. A., and Elanwar, I. M., Some Measurements of the Dielectric Constant and Dielectric Loss of Glycerol. 116.
— — — Molecular Rotation in Ethylene Bromide. 240.
Volpers, R., s. Hartmann, H.
Wedler, G., s. Suhrmann, R.
Wendt, H., s. Matthies, P.
— s. Strehlow, H.

Sachregister zu Band 21–30

Jahreszahlen

1959: Band 21 und 22. 1960: Band 23 bis 26. 1961: Band 27 bis 30.

Abbruchreaktionen bei Methylmethacrylat-Polymerisation (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **27**, 1.

Absorption von Eisen(III)- und Uranyl-phenolaten (M. N. Rao und Bh. S. V. R. Rao). **21**, 388.

Absorptionsänderungen bei der Photosynthese (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 1, 28. — (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 1. — (G. Zieger, A. Müller und H. T. Witt). **29**, 13.

Absorptionskoeffizient von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff- und Toluol-Lösung für Ultraschall (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 27.

Absorptionskurven von Molekülverbindungen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316.

Absorptionsspektrum von Acridin (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.

— von Aminoacridinen bei Tieftemperatur (A. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417. — (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.

— von aromatischen Halogenverbindungen (Z. R. Grabowski). **27**, 243.

— von Benzol (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 213.

— von Chlorophyll in Pyridin (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 273, 286.

— von Essigsäure in Cyclohexan (E. Lippert und D. Oechssler). **29**, 405.

— von Hydroxyacridinen bei Tieftemperatur (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.

— von Kupfer-Chelaten (M. Kato). **23**, 378.

— von $M(CO)_6$, $M(CO)_5D$ und $W(CO)_4D_2$ (W. Strohmeier und Kl. Gerlach). **27**, 439.

— von Molekülverbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.

— der Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol, Lösungsmittelabhängigkeit (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 186.

— von Molekülverbindungen des Trinitrobenzols mit Diphenylpolyenen (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.

— von Nichtelektrolytkomplexen mit Pyridinliganden vom Typ $[Me^{n+}X_n py_n]$ (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.

— von Nickel-Chelaten (M. Kato). **23**, 377.

Absorptionsspektrum von Perylen (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
— von Phaeophytin in Pyridin (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 273, 286.
— von Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
— von tetraedrischen Ni^{++}-Komplexen (C. Furlani und G. Morpurgo). **28**, 93.
— von Toluol (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 213.
— von wäßrigen Säure- und Alkalihydroxydlösungen im Wellenlängenbereich von 2,5 bis 9 μ (Th. Ackermann). **27**, 253, (449).
Abstoßungsenergie, Beziehung zwischen Bindungsenergie und — (W. Kleinpaul). **29**, 210.
Abstoßungspotential (W. Kleinpaul). **30**, 264.
Acetaldehyd, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Acetaldehydammoniak, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 189.
Acetaldehydcyanhydrin, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 189.
Acetamid, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
Aceton, Mischung mit Kohlenwasserstoffen, kalorische Untersuchung (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
—, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Acetoncyanhydrin, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 189.
Acetonitril, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.
—, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Acetylaceton, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Acidität von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen, Bestimmung mit der Redoxfunktion $R_0(H)$ (H. Strehlow und H. Wendt). **30**, 141.
Aciditätskonstanten von *m*- und *p*-Diammoniobenzol (A. V. Willi). **27**, 233.
Acridin, Absorptionsspektrum (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
—, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
—, Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren (A. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417.
Acridinfarbstoffe, photochemisches Verhalten (V. Zanker und W. Peter). **26**, 159.
Acridinorange, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Acridon, Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
—, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.

Acrylester, Anlagerung von sekundären Aminen an — (K. L. Mallik und M. N. Das). **25**, 205.
Adiabatische Kompressibilität von CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Adsorption von Benzol an aufgedampften Metallfilmen bei 90°K, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
— von Kohlenmonoxyd an aufgedampften Filmen von *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn* und *Ga*, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und des elektrischen Widerstands (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
— von Wasserdampf an Siliciumdioxyd-Oberflächen (H.-P. Boehm und G. Kämpf). **23**, 257.
— von Wasserstoff an Metallfilmen (N. N. Kavtaradze). **28**, 376. — (W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo). **25**, 69.
— siehe auch Chemisorption.
Adsorptionsisotherme von Inhibitoren elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
— von organischen Molekülen und Molekülionen an Quecksilberelektroden. I. (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145. — II. (W. Lorenz und W. Müller). **25**, 161.
— von Stickstoff und Argon an Bleiglanz, energetische Auswertung (G. Sandstede). **29**, 99.
Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatische Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand (G. Wedler). **24**, 73. — II. Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenfilme bei 273°K (G. Wedler). **27**, 388.
— von Sauerstoff an Eisenfilmen (G. Wedler). **27**, 388.
Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten in Lösungsmittelgemischen. VI. Uranylchlorid in dem System Wasser-Äthanol (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 63. — VII. Perchlorsäure in dem System Wasser-Äthanol (N. Goldenberg und E. S. Amis). **30**, 65.
— von Kupfer(II)-chlorid- und Natriumsulfat-Lösungen bei 25°C (M. Kahlweit). **27**, 297.
— von Lithiumfluorid und Natriumfluorid in Wasser bei 25°C (M. Kahlweit). **21**, 436.
— von Salzsäure in Methanol—Wasser-Mischungen (H. Strehlow). **24**, 240.
— von Salzsäure, Ammoniumchlorid-, Natriumchlorid- und Kaliumchlorid-Lösungen (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 45.
Aerosil, Wasserdampf-Adsorption (H.-P. Boehm und G. Kämpf). **23**, 257.
Äthandithiol-1,2, Trennfaktoren der *H/D*-Austauschreaktion zwischen Wasser und — (R. Haul und D. Blennemann). **23**, 300.
Äthanol, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Äthanol-Wasser-Gemische, Äquivalentleitfähigkeit von Perchlorsäure in — (N. Goldenberg und E. S. Amis). **30**, 65.

Äthanol-Wasser-Gemische, Äquivalentleitfähigkeit von Uranylchlorid in — (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 63.
Äthansulfochlorid, thermischer Zerfall (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
Äthinylsilane $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$, Schwingungsspektren (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.
Äthylacetat, Geschwindigkeitskonstante der Verseifung (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.
—, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
N-Äthylacridinorange, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Äthyl-chloracetat, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
Äthyl-cyanoacetat, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
Äthylen, Kinetik der Hydrierung an Nickel bei höherem Druck (G.-M. Schwab, W. Schmatz und H. Noller). **29**, 356.
Äthylenbromid, Molekülrotation (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 240.
Äthylencyanhydrin, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 189.
Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexion, Aquotisierung in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
Äthylenoxyd, Kondensation an Phenol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
Ätzgrubenbildung auf Siliziumoberflächen, Reproduzierbarkeit (G. Greger). **22**, 313.
Akkommodation, thermische, von Gasmolekeln an festen Oberflächen und Bestimmung von Verdampfungsgeschwindigkeiten (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
Aktivierungsenergie, Berechnung. I. Einführung (W. Kleinpaul). **26**, 313; (**27**, 144). — II. Bisherige Ergebnisse (W. Kleinpaul). **27**, 343. — III. Grundlagen der klassisch-korpuskularen Behandlung (W. Kleinpaul). **29**, 201. — IV. Konsequente Potentialkurvenmethode (W. Kleinpaul). **30**, 262.
—, Beziehungen zwischen — und Reaktionsenthalpie (W. Kleinpaul). **29**, 211.
—, Druckabhängigkeit (W. Kleinpaul). **26**, 317.
—, Druckabhängigkeit von Fehlordnung und — für den Platzwechsel in Kristallen (W. Jost). **21**, 202.
— des Prozesses $H + CH_4 \rightarrow CH_4 + H$, Absolutberechnung (H. Hartmann, F. Grein und R. Zettler-Thieler). **23**, 139.
— der Prozesse $J + H_2 \rightleftharpoons JH + H$, $Br + H_2 \rightleftharpoons BrH + H$, $Cl + H_2 \rightleftharpoons ClH + H$, $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3H + H$, $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$, $CH_3 + HCH_3 \rightleftharpoons CH_3H + CH_3$, $H + CH_3H \rightleftharpoons HCH_3 - H$, $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$, $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$, $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$, Berechnung (W. Kleinpaul). **30**, 279.
— des thermischen Zerfalls von Alkansulfochloriden (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 39.
— des thermischen Zerfalls von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 177.

Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in Magnesium-Blei-Schmelzen (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 139.
Aktivität, katalytische, des Nickels als Funktion der Defektstruktur seines Nickeloxyd-Trägers (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
—, optische, Dispersion der — — in Aminosäuren und Proteinen (V. Sasisekharan). **29**, 219.
—, thermodynamische, in Magnesium-Blei-Schmelzen (A. Knappwost). **21**, 358.
Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolytlösungen, Regelmäßigkeiten (M. Moriyama). **25**, 310; **27**, 34.
Alanin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Aliphatische Amine, Wechselwirkung mit aromatischen Polynitroverbindungen. I. *s*-Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril (G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner). **26**, 55.
— Diensäuren, Bestimmung des nematischen Ordnungsgrades an den kristallinflüssigen Schmelzen von drei — — (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
— Säuren, Ionenbildung bei der Ozonisierung von Lösungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und — — in alicyclischen Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **22**, 209.
Alkalihalogenide, Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (W. Biermann). **25**, 90, 253.
Alkalihydroxydlösungen, Infrarotspektren (Th. Ackermann). **27**, 253 (449).
n-Alkanoat-Komplexe von zweiwertigen Metallen in wäßrigen Lösungen. Kupfer-Monoacetat- und Zink-Monoacetat-Komplexe (A. K. Rai und R. C. Mehrotra). **29**, 237.
n-Alkanoxime, Assoziationsverhalten von stellungsisomeren — (G. Geiseler und F. Fruwert). **26**, 111.
Alkansulfochloride, Mechanismus des thermischen Zerfalls (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
Alkohole, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
—, Wärmekapazität in Natriumdecylsulfat- und Natriumdodecylsulfatlösungen (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
Alkylammoniumionen, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
Aluminium, anodischer Grenzstrom und Lochfraß in alkalischen Neutralsalzlösungen (H. Kaesche). **26**, 138.
Aluminium-Gitter (M. E. Straumanis und T. Ejima). **23**, 440.
α-Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mischkristalle, magnetische Resonanzabsorption (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 305.
—, Thermochromie (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 324.
Aluminium—Zink, Atomanordnung des festen Systems — (A. Münster und K. Sagel). **24**, 217.
—, thermodynamische Eigenschaften des festen Systems — (H. Corsepius und A. Münster). **22**, 1.
Amalgamelektroden, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an — (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.

Ameisensäure, Dehydrierung an metallischen Katalysatoren (K. Hirota, T. Otaki und S. Asai). **21**, 438.
—, Wirkung elektrischer Felder auf den katalytischen Zerfall der — (J. Block und H. Kral). **24**, 66.
—, katalytische Zersetzung auf Eisenoxyden (P. Mars). **22**, 309.
—, — — an Nickeloxyd (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
—, — — an Silberlegierungen (K. Gossner, Chr. Löffler und G.-M. Schwab). **28**, 243.
— -dampf, Reaktion mit Wolfram (W. J. M. Rootsaert und W. M. H. Sachtler). **26**, 16.
Amidine, Infrarot-Untersuchungen der Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von — (A. Kreutzberger). **24**, 368.
Amine, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
—, Anlagerung von sekundären — an Acrylester (K. L. Mallik und M. N. Das). **25**, 205.
—, Löschung der Perylen-Fluoreszenz (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
—, Molekülverbindungen von aromatischen — mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 359.
Aminoacridine, Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektren bei Tieftemperatur (A. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417. — (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
—, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
p-Aminobenzoesäure, Kinetik der Decarboxylierung in saurer wäßriger Lösung (A. V. Willi). **27**, 221.
8-Aminochinaldin, Komplexe mit *Cu, Ni, Zn, Cd und Pb* (M. Yasuda). **29**, 377.
8-Aminochinolin, Komplexe mit *Cu, Ni, Zn, Cd* und *Pb* (M. Yasuda). **29**, 377.
2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin, Infrarot-Absorptionsspektrum (A. Kreutzberger). **24**, 373.
5-Amino-2-methyl-pentan, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
Aminosäuren, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Ammoniumchlorid, Dampfdruck zwischen 35 und 90°C (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 51.
Ammoniumchlorid-Lösung, Äquivalentleitfähigkeit (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 45.
Ammoniumhalogenide, Wärmeleitfähigkeit (K. Apel und C. v. Simson). **25**, 393.
Ammonio-Substituent, Wirkung auf die Ionisationskonstante einer aromatischen Base (A. V. Willi). **27**, 233.
n-Amylalkohol, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
tert.-Amylalkohol, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz und W. Müller). **25**, 161.
—, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.

Anilin, Essigsäure-Katalyse der Diazotierung (F. Seel und W. Hufnagel). **26**, 269.
—, Löschung der Perylen-Fluoreszenz (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
—, Verdampfungsgleichgewichte in Gemischen aus —, Methylcyclohexan und Toluol (G. Schneider). **27**, 171.
Anilinhydrochlorid, Reflexionsspektrum an SiO_2 (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 362.
Anilin—Kohlenwasserstoff-Gemische, Verdampfungsgleichgewichte (G. Schneider). **24**, 165.
Anionische Polystyrole, Viskositätszahl, Molekulargewicht und Einheitlichkeit (G. Meyerhoff). **23**, 100.
Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
— von sekundären Aminen an Acrylester, Kinetik (K. L. Mallik und M. N. Das). **25**, 205.
Anlagerungswärme der stellungsisomeren *n*-Octanon-oxime (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 111.
Anlaufkonstante für Silberchlorid (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Agathonikou). **28**, 145.
Anlauf- oder Umfällungsreaktionen, mikroskopische Beobachtung. IV. Die Reaktion zwischen Silberbromid und Sulfidlösungen (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Papanikolaou). **23**, 29. — V. Kinetik der photographischen Entwicklung von Silberchlorid (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Agathonikou). **28**, 145.
Anodischer Grenzstrom und Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen (H. Kaesche). **26**, 138.
Anomale Osmosen an ionenfreien Membranen (H.-G. Elias). **28**, 322.
Anomalie des Dampfdruckes binärer Systeme mit einer leicht flüchtigen Komponente (E. Scheil und H. Baach). **21**, 123.
Anthracen, Fluoreszenzspektrum (H.-H. Perkampus). **24**, 4.
—, Kristallisation mit Tetracen aus Benzollösung (N. Riehl, R. Sizmann und P. Hidalgo S. J.). **25**, 351.
—, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Anthracen-Trinitrobenzol, Reflexionsspektrum der adsorbierten Molekülverbindung — (G. Kortüm und W. Braun). **28**, 362.
Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
Arginin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Argon, Adsorption an Bleiglanz (G. Sandstede). **29**, 99.
—, Einfluß auf den thermischen Zerfall von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.

Argon, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter dem Druck von — (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
Argon—Krypton-Gemische, thermodynamisches Verhalten (H. Schmidt). **24**, 265.
Aromatische Amine, Molekülverbindungen mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 359.
— Basen, Substituentenwirkung der NH_3^+-Gruppe auf die Ionisationskonstanten von — — (A. V. Willi). **27**, 233.
— Halogenverbindungen, photochemische Reaktionen (Z. R. Grabowski). **27**, 239.
— Kohlenwasserstoffe, Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen von — — (H.-H. Perkampus). **24**, 1.
— —, Fluoreszenzspektren (H.-H. Perkampus). **24**, 4.
— —, Ionenbildung bei der Ozonisierung von Lösungen von — — und aliphatischen Säuren in alicyclischen Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **22**, 209.
— —, Molekülverbindungen mit Chloranil, Jod, Tetracyanäthylen und Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
— — — mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
— Polynitroverbindungen, Wechselwirkung mit aliphatischen Aminen. I. *s*-Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril (G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner). **26**, 55.
— Säuren, thermodynamische Ionisationskonstanten von — — mit dem Trimethylammonio-Substituenten (A. V. Willi). **26**, 42.
Arsenik, erzwungene Kondensation (K. A. Becker, G. Graf und I. N. Stranski). **30**, 76.
Asparagin-Kupfer-Komplexe, polarographische Reduktion (W. U. Malik und A. A. Khan). **25**, 130.
Assoziation von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 27.
Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichte, Theorie der Ultraschallabsorption durch — in verdünnten Lösungen (W. Maier, K.-H. Krebs und J. Stange). **23**, 210.
Assoziations- und Solvatationserscheinungen in binären Nichtelektrolytgemischen, thermodynamische Behandlung. 1. Teil: Theoretische Grundlagen (R. Lacmann). **23**, 313. — 2. Teil: Praktische Anwendungen (R. Lacmann). **23**, 324.
Assoziationsverhalten stellungsisomerer *n*-Alkanoxime (G. Geiseler und F. Fruwert). **26**, 111.
Assoziationswärme der stellungsisomeren *n*-Octanon-oxime (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 111.
Atomanordnung in festem Zustand des Systems Aluminium—Zink (A. Münster und K. Sagel). **24**, 217.
Atomwärme des Galliums in der Nähe des Schmelzpunktes (H. Cordes und A. Dittmar). **22**, 158.
Auflösung von Kaliumperchlorat-Kristallen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 109.

Auflösungsgrenzstrom von Germanium (H. Gerischer und F. Beck). **24**, 382.
Ausdehnung, thermische, von Ionenkristallen (S. K. Joshi und S. S. Mitra). **29**, 95.
Ausdehnungskoeffizient, thermischer, von Vanadium (W. J. James und M. E. Straumanis). **29**, 134.
Austauscherharze vom Sulfonsäuretyp, Einfluß von Strukturvarianten auf die Eigenschaften (O. D. Bonner und R. R. Pruett). **25**, 75.
Austauschprozesse, Übergangswahrscheinlichkeit bei — (W. Kleinpaul). **29**, 215.
Austauschreaktion, Darstellung von C^{14}-markierten Hexacarbonylen $M(CO)_6$ durch photochemisch induzierte — mit ^{14}CO (W. Strohmeier und R. Müller). **28**, 112.
— von C^{14}-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl, Mechanismus und Kinetik (W. Strohmeier und H. Mittnacht). **29**, 339.
— Wasserstoff/Deuterium an Nickel (G.-M. Schwab und E. Killmann). **24**, 119.
— — an Nickel-di-cyclopentadienyl (P. Jíru und K. Kuchynka). **25**, 286.
— — zwischen Wasser und Äthandithiol-1,2, Trennfaktoren (R. Haul und D. Blennemann). **28**, 300.

Bariumsulfat-Fällung (M. Kahlweit). **25**, 1.
— , radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge. I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 246. — II. Diskussion der Meßergebnisse (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 278. — III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 398. — IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 406.
Barotropischer Effekt (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 162.
Basen, Substituentenwirkung der NH_3^+-Gruppe auf die Ionisationskonstanten von aromatischen — (A. V. Willi). **27**, 233.
Basenkatalyse, Mechanismus der — am Beispiel der Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
Belichtung, Einfluß auf das Korrosionspotential von Germanium (H. Gerischer und F. Beck). **23**, 113.
2,3-Benzacridin, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
1,2-Benzanthracen, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Benzbetain-hydrochloride, Herstellung (A. V. Willi). **26**, 53.
p-Benzochinon, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Benzoesäure, Assoziation in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, Untersuchungen zur Kinetik mittels Ultraschallabsorption (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 27.

Benzoesäure, Gleichgewichtskonstante der Dissoziation in verschiedenen Lösungsmitteln (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 38.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Benzol, Absorptionsspektrum (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 213.
—, additive Dunkelchlorierung (K. Schwabe und G. Gebhardt). **24**, 87.
—, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme der Metalle *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Pd*, *Ag* durch Adsorption von — bei 90° K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
—, Austauschreaktion von C^{14}-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl (W. Strohmeier und H. Mittnacht). **29**, 339.
—, Einfluß von Di-*t*-butylperoxyd auf die Verbrennung (K. C. Salooja). **24**, 337.
—, Messung der Wirkungsquerschnitte von — gegen langsame Elektronen (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 201.
—, Molekülverbindungen mit Chloranil, Jod, Tetracyanäthylen und Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Benzolchromtricarbonyl, Austauschreaktion von C^{14}-Benzol mit — (W. Strohmeier und H. Mittnacht). **29**, 339.
Benzoltricarbonsäuren, Stabilität der Chelate von — mit zweiwertigen Metallen (M. Yasuda). **27**, 333.
Benzylalkohol, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Beryllium-Komplexe, Metall-Ligand-Schwingungen in organischen — (E. Funck). **23**, 297.
BET-Theorie der Gasadsorption, thermodynamische Betrachtung (G. Sandstede). **29**, 120.
Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen (D. Heitkamp). **25**, 108.
—, innere, Einfluß auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat) (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 171.
Bildungsenthalpie von Ammoniumchlorid (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 68.
— von festen Phasen im System $PbO—SiO_2$. Messung mit Hilfe galvanischer Festkörperketten (R. Benz und H. Schmalzried). **29**, 77.
Bildungswärme der dimeren und trimeren Assoziate von *n*-Octanon-oximen (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 127.
— von gasförmigem Methylnitrit (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 248.
Binäre flüssige Mischphasen, II. Über die Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden (H. Sackmann und Alfred Boczek). **29**, 329.

Binäre Flüssigkeitsgemische organischer Nitroverbindungen, Dampfdrucke (D. F. Saunders und A. J. B. Spaull). **28**, 332.

Binäre Nichtelektrolytgemische, thermodynamische Behandlung der Assoziations- und Solvatationserscheinungen in — —. 1. Teil: Theoretische Grundlagen (R. Lacmann). **23**, 313. — 2. Teil: Praktische Anwendungen (R. Lacmann). **23**, 324.

Binäre Systeme, Anomalie des Dampfdruckes von — — mit einer leicht flüchtigen Komponente (E. Scheil und H. Baach). **21**, 123.

— —, Berechnung der Liquidus-Linie in — — mit einer Zwischenverbindung (J. Brynestad). **30**, 123.

— — des Indiums und Thalliums mit Zinn und Blei, Mischungswärmen (Beiträge zur Energetik metallischer Systeme, XIV) (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.

— —, Mischungswärmen in den — — Wismut—Indium, Wismut—Thallium und Indium—Thallium. Beiträge zur Energetik metallischer Systeme. X. (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.

Bindungscharakter, Einfluß auf die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex (F. N. Hooge). **21**, 298.

Bindungsenergie, Beziehung zwischen — und Abstoßungsenergie (W. Kleinpaul). **29**, 210.

Bindungsverhältnisse in neonähnlichen Molekülen, theoretische Untersuchung (H. Hartmann und G. Gliemann). **27**, 139.

3,6-Bis-monoacetylaminoacridin, Tieftemperaturabsorptionsspektrum (W. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417.

Bis-(monofluorcarbonyl)-peroxyd, Kinetik der durch — induzierten Polymerisation von gasförmigem Tetrafluoräthylen (A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 393.

Bis-trimethylsilyl-acetylen, Infrarot- und *Raman*-Spektrum (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.

Biuret-Reaktion. VI. Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)- und Nickel(II)-Biuret-Chelate (M. Kato). **23**, 375. — VII. Bemerkungen zu der Art der Mischkomplexbildung (M. Kato). **23**, 391.

*Bjerrum*sche Ionenpaare und Ionendipole. Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol (G. Kortüm und K. Andrussow). **25**, 321.

Blei, Diffusion von radioaktivem — in Bleimetasilikatglas (R. Lindner, W. Hassenteufel, Y. Kotera und Hj. Matzke). **23**, 408.

—, Viskosität von flüssigem — (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 145.

Bleiglanz, Isothermen der Adsorption von Stickstoff und Argon an — (G. Sandstede). **29**, 99.

Blei-Komplexe von 8-substituierten Chinolinderivaten (M. Yasuda). **29**, 377.

Blei—Magnesium-Schmelzen, Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in — (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 139.

—, thermodynamische Aktivitäten, Enthalpien und elektrische Leitfähigkeiten (A. Knappwost). **21**, 358.

Bleimetasilikatglas, Diffusion von radioaktivem Blei in — (R. Lindner, W. Hassenteufel, Y. Kotera und Hj. Matzke). **23**, 408.

Bleioxyd—Siliciumdioxyd, Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System — mit Hilfe galvanischer Festkörperketten (R. Benz und H. Schmalzried). **29**, 77.
Bleitetramethyl, Selbstdiffusionskoeffizient (W. Bambynek). **25**, 403.
*Bodenstein*sches Prinzip, Diskussion im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus (P. Huhn). **26**, 289.
Borsäuretrimethylester, Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante (W. Strohmeier und H. Langhäuser). **25**, 427.
Bortribromid, Kraftkonstanten (C. W. F. T. Pistorius). **21**, 210.
Bortrijodid, Kraftkonstanten (C. W. F. T. Pistorius). **21**, 210.
Brechungsindex, Einfluß des Bindungscharakters auf die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und — (F. N. Hooge). **21**, 298.
— von Nonadien-2,4-säure-1 und Undecadien-2,4-säure-1 (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Brenzcatechin, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Brom, Diffusion durch Wasser und Luft (N. Bollen). **21**, 130.
Bromalhydrat, alkalische Zersetzung (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
o-Brom-anilin, Reflexionsspektrum der Verbindung mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 364.
1-Brom-2-naphthylamin, Reflexionsspektren der Verbindungen mit Pikrinsäure und Trinitrobenzol (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 365.
Bromoform, Bildung aus Bromalhydrat (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
Bromwasserstoffsäure, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
n-Butan-Aceton-Gemische, kalorische Untersuchung (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
Butanole, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
n-Buttersäure, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
n-Butylamin, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
n-Butyldihydroxyboran, Protolysekonstante (G. N. Chremos und H. K. Zimmerman). **28**, 1.

Cadmiumamalgamelektrode, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an der — (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Cadmiumchlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Cadmium-Ionen, Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode (R. Tamamushi und N. Tanaka). **21**, 89.
Cadmium-Komplexe von 8-substituierten Chinolinderivaten (M. Yasuda). **29**, 377.
Calciumcarbonat, Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **26**, 300.
Caprylaldoxim, Assoziationsverhalten (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 111.
Carbonsäuredimere, Elektronenstruktur (E. Lippert und D. Oechssler). **29**, 403.

Cellophan, Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln und spezifische Durchlässigkeit (H.-G. Elias). **28**, 303.
Chelate von Benzoltricarbonsäuren mit zweiwertigen Metallen, Stabilität (M. Yasuda). **27**, 333.
Chemilumineszenz, neue Methode zum Studium der — bei gleichzeitiger Fluoreszenz (D. S. Bersis). **22**, 328.
— von Polyphenolen mit Xanthenfarbstoffen (D. S. Bersis). **26**, 359.
Chemische Verschiebung der magnetischen Protonenresonanz im System Trifluoressigsäure-Perfluormethylcyclohexan (E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer). **29**. 397.
Chemisorption, Elektronenbeanspruchung und Kinetik bei der — von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Heyne). **22**, 336.
— von Gasen an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand (G. Wedler). **24**, 73. — II. Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenfilme bei 273°K (G. Wedler). **27**, 388.
— — — an dünnen Metallschichten (W. M. H. Sachtler und G. J. H. Drogelo). **25**, 69.
— von Sauerstoff an einem Nickelfilm (G. Wedler). **24**, 73.
— von Wasserstoff an Metallen (N. N. Kavtaradze). **28**, 376.
— siehe auch Adsorption.
Chinaldin-8-carbonsäure, Komplexe mit *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd* und *Pb* (M. Yasuda). **29**, 377.
Chinolin-8-carbonsäure, Komplexe mit *Cu*, *Ni*, *Zn*, *Cd* und *Pb* (M. Yasuda). **29**, 377.
Chinolinderivate, Stabilität der Komplexe von 8-substituierten — mit zweiwertigen Metallen (M. Yasuda). **29**, 377.
Chlor, Einfluß auf den thermischen Zerfall von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
—, photochemische Reaktionen mit Tetrafluoräthylen und Trifluormonochloräthylen (E. Castellano, N. R. Bergamin und H. J. Schumacher). **27**, 112.
Chloracetamid, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
Chloralhydrat, alkalische Zersetzung (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
Chloranil, Molekülverbindungen mit Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
o-Chloranilin, Reflexionsspektrum der Verbindung mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 364.
Chlorbenzol, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
1-Chlorbutan, Kinetik des thermischen Zerfalls (H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck). **28**, 85.
2-Chlorbutan, Kinetik des thermischen Zerfalls in der Gasphase (H. Heydtmann und G. Rinck). **30**, 250.
Chloressigsäure, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.
Chlorierung von Benzol (K. Schwabe und G. Gebhardt). **24**, 87.

6-Chlor-2-naphthol, Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Z. R. Grabowski). **27**, 245, 246.
Chlornitrat, siehe Nitroxychlorid.
Chloroform, Bildung aus Chloralhydrat (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
—, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Chloroform-Wasser, Einwirkung ionisierender Strahlung (W. Nägele). **27**, 402.
p-Chlorphenol, Absorptions- und Fluoreszenzspektrum (Z. R. Grabowski). **27**, 244.
Chlorophyll, Photoreduktion in Pyridin (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 286.
—, Triplettzustände in Pyridin und in Wasser (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 273.
Chlorophyllreaktion (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 19.
—, Zusammenhang zwischen Zellstruktur, Energiewanderung und —. Die $\pi-\pi^*$-Triplettzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen. VI. Mitteilung (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 25.
Chlorophyllreaktionen in vivo (H. T. Witt, R. Moraw, A. Müller, B. Rumberg und G. Zieger). **23**, 133.
Chlorwasserstofflösungen, Standardpotentiale in wäßrigen — in Gegenwart von Borsäure (H. Sadek und Th. F. Tadros). **22**, 179.
— siehe auch Salzsäure.
Chlorylfluorid, Kinetik des thermischen Zerfalls (M. J. Heras, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **22**, 161.
Chrom, Wasserstoffadsorption (N. N. Kavtaradze). **28**, 383.
Chromcarbonyle, Absorptionsspektren (W. Strohmeier und Kl. Gerlach). **27**, 439.
—, Dipolmomente und Struktur (W. Strohmeier und W. Langhäuser). **28**, 268.
Chrom(III)-chlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Chromhexacarbonyl, Darstellung von C^{14}-markiertem — durch photochemisch induzierte Austauschreaktion (W. Strohmeier und R. Müller). **28**, 112.
Chrom(III)-Komplexverbindungen, Berechnung der Normalfrequenzen (H. Hartmann und E. König). **30**, 215.
—, kinetische Untersuchungen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
Chromoxyd-α-Aluminiumoxyd-Mischkristalle, magnetische Resonanzabsorption (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 305.
—, Thermochromie (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 324.
Chromsäure, elektrolytische Reduktion (R. Weiner und C. Schiele). **26**, 248.
Chromtrichlorid, magnetische Resonanzabsorption (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 313.
Chronopotentiometrische Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit von Cyanwasserstoff (N. Tanaka und T. Murayama). **21**, 146.

Chrysen, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Cis-trans-Umlagerung, strahlenchemische, durch Energieübertragung (D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten). **29**, 281.
Citronensäure, Wasserstoff-Austausch in wäßriger Lösung (L. D. C. Bok, O. A. Swanepoel und D. H. Meiring). **23**, 348.
Collagen, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Coronen, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Coulometrische Titration von Kupfersulfid bei Temperaturen zwischen 320° und 450° (V. Wehefritz). **26**, 343.
Curie-Temperatur dünner Schichten (A. Knappwost und G. Rust). **21**, 171.
Cyanacetamid, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
Cyanamide, Ultraviolettspektren (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.
Cyan-Chromophor, Ultraviolettspektrographie (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.
Cyanessigsäure, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.
Cyanessigsäurehydrazid, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 187.
Cyanhydrine, Ultraviolettspektren (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.
Cyanwasserstoff, chronopotentiometrische Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit (N. Tanaka und T. Murayama). **21**, 146.
Cyclohexan, Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung unter Stickstoffdruck (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
Cyclohexen, Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.

Dampfdruck von Äthylenoxyd-Gemischen mit Phenol und Monophenyl-glykoläther (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 44.
Dampfdruck von Ammoniumchlorid zwischen 35 und 90°C (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 51.
— von binären Flüssigkeitsgemischen organischer Nitroverbindungen (D. F. Saunders und A. J. B. Spaull). **28**, 332.
— von binären Systemen mit einer leicht flüchtigen Komponente (E. Scheil und H. Baach). **21**, 123.
— vom Methylnitrit (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 251.
— von Schwefelhexafluorid (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84; (**23**, 449).
Decadien-2,4-säure-1, Infrarotdichroismus und nematischer Ordnungsgrad (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure in saurer wäßriger Lösung, Kinetik (A. V. Willi). **27**, 221.
Defektelektronen bei der anodischen Auflösung von Germanium (H. Gerischer und F. Beck). **24**, 378.

Defektstruktur, katalytische Aktivität des Nickels als Funktion der — seines Nickeloxyd-Trägers (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
Dehydratisierung von Dinatriumhydrogenphosphat-Hydraten (W. K. Behl und H. C. Gaur). **29**, 289.
— von schwefliger Säure (M. Eigen, K. Kustin und G. Maass). **30**, 130.
Dehydrierung von Ameisensäure an metallischen Katalysatoren (K. Hirota, T. Otaki und S. Asai). **21**, 438.
Desensibilisierungsfarbstoffe, photographische, Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Deuteriertes Pyridin, Zuordnung des Schwingungsspektrums durch Molekülmodellrechnung (E. Wachsmann). **27**, 145.
Deuterium, Infrarotspektrum von an Platin adsorbiertem — (W. A. Pliskin und R. P. Eischens). **24**, 11.
Diacetonalkohol, basische Spaltung (J. Barthel und J. E. Dubois). **23**, 37.
Diäthyläther, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Diäthylamin, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
Diäthylanilin, Lösung der Perylen-Fluoreszenz (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
3.6-Diaminoacridin, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Diaminoacridine, Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren bei Tieftemperatur (A. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417.
Diammoniobenzole, thermodynamische Aciditätskonstanten (A. V. Willi). **27**, 233.
Diazotierung von Anilin, Essigsäure-Katalyse (F. Seel und W. Hufnagel). **26**, 269.
1,2; 5,6-Dibenzanthracen, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
1,6-Dibrom-2-naphthylamin, Reflexionsspektrum der Verbindung mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 365.
Di-*t*-butylperoxyd, Einfluß auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (Methylcyclohexan und Benzol) (K. C. Salooja). **24**, 337.
1,1-Dichloräthan, Kinetik des thermischen Zerfalls (H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck). **28**, 71.
o-Dichlorbenzol, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Dichlormonoxyd, Umsetzung mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat, Kinetik (H. Martin, W. Meise und E. Engelmann). **24**, 285.
2,6-Dichlorphenol-indophenol, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Dicyandiamid, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 189.

Dielektriziätskonstante, Einfluß des Bindungscharakters auf die Beziehung zwischen — und Brechungsindex (F. N. Hooge). **21**, 298.
— von Äthylenbromid (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 240.
— von Borsäuretrimethylester (W. Strohmeier und H. Langhäuser). **25**, 427.
— von Glycerin (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 116.
Diensäuren, Bestimmung des nematischen Ordnungsgrades an den kristallinflüssigen Schmelzen von drei aliphatischen — (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Differential-thermische Analyse bei der Untersuchung der Phasenänderungen bei der Dehydratisierung von Dinatriumhydrogenphosphat-Hydraten (W. K. Behl und H. C. Gaur). **29**, 289.
Diffusion durch Phasengrenzen (N. Bollen). **21**, 130.
—, in Indium-Thallium-Legierungen, Druckabhängigkeit (K. Wagener). **21**, 153.
— von radioaktivem Blei in Bleimetasilikatglas (R. Lindner, W. Hassenteufel, Y. Kotera und Hj. Matzke). **23**, 408.
— und Sedimentation in beliebigen fluiden Systemen (R. Haase). **25**, 26.
Diffusionskoeffizient, Konzentrationsabhängigkeit. I. Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 aus der Matano-Konzentration (E. Krücke und H. Ley). **26**, 187. — II. Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_2 (E. Krücke). **26**, 202.
— von Hochpolymeren in Lösung (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 17, 35.
— von Polyäthylenglykol (H.-G. Elias). **28**, 303.
— von Polystyrol in Toluol (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 35.
Diffusionskonstanten von anionischen Polystyrolen (G. Meyerhoff). **23**, 102.
2,4-Dihydroxy-benzoesäure, vollständige Dissoziation (B. N. Mattoo). **22**, 187.
9-Dimethylaminoacridin, Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
Dimethylanilin, Löschung der Perylen-Fluoreszenz (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
—, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Dimethylborsäure-derivate, Schwingungsspektren (J. Goubeau und J. W. Ewers). **25**, 276.
Dimethylcyanamid, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 189.
β,β-Dimethylglutarsäure, Wasserstoff-Austausch in wäßriger Lösung (L. D. C. Bok, O. A. Swanepoel und D. H. Meiring). **23**, 348.
Dinatriumhydrogenphosphat-Hydrate, Dehydratisierung (W. K. Behl und H. C. Gaur). **29**, 289.
1,4-Dioxan, Infrarot- und *Raman*-Spektrum (H. H. Kirchner). **29**, 166.
—, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Dioxan-Wasser-Gemische, Austausch der Natriumisotope im Natriumchlorid in — (H. Ohtaki). **27**, 209.
Dipeptide, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.

Diphenyl, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Trinitrobenzol (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
Diphenylbutadien, Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
—, polarographische Reduktion (A. C. Aten und G. J. Hoijtink). **21**, 192.
Diphenyldekapentaen, Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
1,6-Diphenylhexadien-(1,5), Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
1,6-Diphenylhexatrien-(1,3,5), Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
Diphenyloktatetraen, Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
—, polarographische Reduktion (A. C. Aten und G. J. Hoijtink). **21**, 192.
Diphenylpolyene, polarographische Reduktion (A. C. Aten und G. J. Hoijtink). **21**, 192.
—, Verhalten als Elektronendonatoren (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
Dipolmoment von Äthylenbromid (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 240.
— von Borsäuretrimethylester (W. Strohmeier und H. Langhäuser). **25**, 427.
— von Molekülverbindungen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 333.
— von photochemisch dargestellten Derivaten der Metallhexacarbonyle (W. Strohmeier und W. Langhäuser). **28**, 268.
Dipolmomentmessungen an einem Donator-Acceptor-Komplex im ersten angeregten Singulettzustand (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 185.
Disperse Systeme, Einfluß von Teilchengröße und Oberflächengleitung auf die Viskosität (E. S. Rajagopal). **23**, 342.
Dispersion der optischen Aktivität in Aminosäuren und Proteinen (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Disproportionierung bei Methylmethacrylat-Polymerisation (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **27**, 1.
Dissoziation von Benzoesäure, Gleichgewichtskonstante in verschiedenen Lösungsmitteln (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 38.
— von 2,4-Dihydroxy-benzoesäure (β-Resorcylsäure) (B. N. Mattoo). **22**, 187.
— von Zitronensäure (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 73.
Dissoziationsenthalpien schwacher Säuren (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 71.

Dissoziationsgeschwindigkeit von Cyanwasserstoff, Bestimmung durch chronopotentiometrische Messung (N. Tanaka und T. Murayama). **21**, 146.
Dissoziationskonstante von 8-substituierten Chinolinderivaten (M. Yasuda). **29**, 377.
— von Uranylchlorid in Wasser-Äthanol-Gemischen (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 77.
Dissoziationsreaktionen, Untersuchung von thermischen — mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **25**, 289.
Distickstoffmonoxyd, Reaktion mit Wasserstoff an Gold-Platin-Legierungen (G.-M. Schwab und H. Kneser). **22**, 359.
—, Reduktion an Nickel (G.-M. Schwab und A. Kaiser). **22**, 220.
Divinylbenzol-Gehalt von Kationenaustauscherharzen vom Sulfonsäuretyp, Einfluß auf die Eigenschaften (O. D. Bonner und R. R. Pruett). **25**, 75.
Dolomitbildung, Thermodynamik. II. (F. Halla). **21**, 349. — III. Die Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (F. Halla). **22**, 133. — IV. Bestimmung von ΔF_1° bei Anwesenheit zusätzlicher Bodenkörper (F. Halla). **25**, 267.
Donator-Akzeptor-Komplex, Dipolmomentmessungen an einem — im ersten angeregten Singulettzustand (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 185.
— siehe auch Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe.
Dowex 50, Einfluß von Strukturvarianten auf die Eigenschaften (O. D. Bonner und R. R. Pruett). **25**, 75.
—, Ionenaustausch der Natriumisotope an — (H. Ohtaki, H. Kakihana und K. Yamasaki). **21**, 224. — (H. Ohtaki). **27**, 209.
—, Kationen-Austauschgleichgewichte (O. D. Bonner, G. Dickel und H. Brümmer). **25**, 81.
Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie (W. Kleinpaul). **26**, 317.
— der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden (W. Biermann). **25**, 90, 253.
— von Fehlordnung und Aktivierungsenergie für den Platzwechsel in Kristallen (W. Jost). **21**, 202.
— der Ionenleitfähigkeit anomaler Mischkristalle von *AgBr* und *AgJ* (K. Wagener). **23**, 305.
— des *Kirkendall*-Effektes im System *In—Tl* (D. Heitkamp). **21**, 82.
— der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter Fremdgasdruck (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
— der Selbstdiffusion im System Indium—Thallium (K. Wagener). **21**, 153.
Druckdifferenz, thermoosmotische (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270, 285.
Dunkelchlorierung von Benzol, Kinetik und Mechanismus (K. Schwabe und G. Gebhardt). **24**, 87.
Dunkelleitfähigkeit, elektrische, von organischen Farbstoffen (R. Matejec). **24**, 24.
Durol, Molekülverbindungen mit Chloranil, Jod, Tetracyanäthylen und Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 333.
—, — mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.

Effusionsdrehwaage, Messung des Dampfdruckes von Ammoniumchlorid (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 51.
Eindimensionaler Kristall, molekulare Struktur (L. Saroléa und A. Münster). **28**, 7.
Einheitlichkeit anionischer Polystyrole (G. Meyerhoff). **23**, 100.
Eisen, Wasserstoffadsorption (N. N. Kavtaradze). **28**, 383.
Eisenfilme, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
—, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und elektrischen Widerstands von aufgedampften — durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
—, Einwirkung von Sauerstoff auf — bei 273°K (G. Wedler). **27**, 388.
—, Restgasanalyse über im Ultrahochvakuum aufgedampften — mit Hilfe des Omegatrons (H. Gentsch). **24**, 55.
Eisen(III)-monobromokomplex, Kinetik der Bildung (P. Matthies und H. Wendt). **30**, 137.
Eisenoxyde, katalytische Zersetzung von Ameisensäure (P. Mars). **22**, 309.
Eisen(III)-phenolatkomplexe, Absorption (M. N. Rao und Bh. S. V. R. Rao). **21**, 388.
Elektrische Felder, Wirkung auf den katalytischen Zerfall der Ameisensäure (J. Block und H. Kral). **24**, 66.
Elektrische Fluoreszenzpolarisation der Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 194.
Elektrische Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, Druckabhängigkeit (W. Biermann). **25**, 90, 253.
— — von festen Elektrolyten mit struktureller Fehlordnung (W. Biermann und W. Jost). **25**, 139.
— — von Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit Kupfer (V. Wehefritz). **26**, 341.
— — von Magnesium-Blei-Schmelzen (A. Knappwost). **21**, 358.
— — von Nickeloxyd-Katalysatoren während der Oxydation von CO zu CO_2 (A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und J. Słoczyński). **24**, 345.
— — von organischen Farbstoffen (R. Matejec). **24**, 24.
— — von Wismuttellurid (K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger). **26**, 145.
Elektrischer Widerstand von aufgedampften Metallfilmen, Änderung durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
— — — —, Beeinflussung durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
— — von Palladium, Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt (T. B. Flanagan und F. A. Lewis). **27**, 104.
Elektrochemische Phasengrenzreaktion, Reaktionsschritte (W. Lorenz und G. Salié). **29**, 390.
Elektrochemische Reaktionen an Amalgamelektroden, Inhibition und Adsorptionsisotherme des Inhibitors (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Elektroden, Mechanismus der Moleküladsorption an — (W. Lorenz). **26**, 427.

Elektrodenkinetik, Untersuchung durch Messung der *Faraday*schen Impedanz bei Gleichstrompolarisation (R. Tamamushi und N. Tanaka). **21**, 89.
Elektrodenreaktionen, Impedanzmeßanordnung zur Untersuchung von — bei hohen Frequenzen (W. Lorenz). **26**, 424.
— am Stoffsystem Kupfer/wäßrige Lösung durch intermittiert galvanostatische Belastung und oszillographische Aufnahme der Spannungs-Zeit-Kurven (R. W. Ohse). **21**, 406.
Elektrolyte, Äquivalentleitfähigkeit in Lösungsmittelgemischen. VI. Uranylchlorid in dem System Wasser-Äthanol (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 63. — VII. Perchlorsäure in dem System Wasser-Äthanol (N. Goldenberg und E. S. Amis). **30**, 65.
—, elektrische Leitfähigkeit von festen — mit struktureller Fehlordnung (W. Biermann und W. Jost). **25**. 139.
—, Fällung aus unterkühlten wäßrigen Lösungen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
—, Fällung schwerlöslicher — aus wäßrigen Lösungen (M. Kahlweit). **25**, 1.
—, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker —. IV. Mitteilung: *HCl*-, *NaOH*-, $N(CH_3)_4J$- und $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
Elektrolytische Polarisation, Elektronenübergang (H. Gerischer). **26**, 335; **27**, 67.
Elektrolytische Reduktion von Chromsäure, Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen bei der — — — (R. Weiner und C. Schiele). **26**, 248.
Elektrolytische Thermoelemente (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 42.
Elektrolytlösungen, Keimbildung in unterkühlten — (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 112.
—, Konzentrationsverschiebungen in stromdurchflossenen — (E. Proksch). **23**, 267.
—, kritische Übersättigung von wäßrigen — (M. Kahlweit). **28**, 245.
—, Regelmäßigkeiten bei den Aktivitätskoeffizienten von starken — (M. Moriyama). **25**, 310; **27**, 34.
—, thermodynamische Untersuchung von kolloidalen —. I. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme, Theoretisches (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 24. — II. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme, Experimentelles (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30. — III. Ultrafiltrationsversuche (E. Hutchinson). **21**, 38.
—, Wanderung von Grenzflächen zwischen stromdurchflossenen — (E. Proksch) **23**, 282.
Elektrometrische Untersuchung an Kupferarseniten, *pH*-Abhängigkeit (R. S. Saxena und G. P. Saxena). **28**, 220.
— — über das Säure-Molybdat-System und die Bildung von Polyanionen (R. S. Saxena und G. P. Saxena). **29**, 181.
Elektromotorische Kraft von Zentrifugalketten (H. Schönert). **30**, 52.
Elektronegativität, Beziehung zwischen — und Energielücke (F. N. Hooge). **24**, 275.
Elektronen, Messung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame — (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 201.

Elektronen-Austrittspotential von aufgedampften Metallfilmen, Änderung durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
— — —, Beeinflussung durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
Elektronenbeanspruchung und Kinetik bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Heyne). **22**, 336.
Elektronenbeugung, Bestimmung der Molekülstruktur von *SNF* mit — (F. Rogowski). **27**, 277.
Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure (R. Weiner und C. Schiele). **26**, 248.
Elektronendichteverteilung, röntgenographische Bestimmung in Kristallen. VI. Die Elektronenverteilung im Silicium (S. Göttlicher, R. Kuphal, G. Nagorsen und E. Wölfel). **21**, 133.
Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Auftreten von mehreren Elektronenüberführungsbanden in — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316.
—, Intensität von Elektronenüberführungsbanden in — (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, Mesomeriemomente und Elektronenüberführungsbanden von — des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 333.
Elektronendonatoren, Verhalten der Diphenylpolyene als — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
Elektronenemission nach Röntgenbestrahlung, siehe Exoelektronen.
Elektronenleitfähigkeit von Kupfersulfid (V. Wehefritz). **26**, 349.
Elektronenstruktur von Karbonsäuredimeren, UV-absorptionsspektroskopische Messungen (E. Lippert und D. Oechssler). **29**, 403.
Elektronenübergang bei elektrolytischer Polarisation (H. Gerischer). **26**, 335; **27**, 67.
— zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten (H. Gerischer). **26**, 223, 325; **27**, 48.
Elektronenübergangsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99, 114. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
— bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Elektronische Rechenanlagen, Molekülmodellrechnungen mit — —. IV. Pyridin und Pyridin-d_5 (E. Wachsmann und E. W. Schmid). **27**, 145.
— Wechselwirkung und Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand (G. Wedler). **24**, 73. — II. Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenfilme bei 273°K (G. Wedler). **27**, 388.
Elektrophorese, Theorie (E. Proksch). **23**, 426; (**24**, 425).

Energetik metallischer Systeme. X. Die Mischungswärmen in den binären Systemen Wismut—Indium, Wismut—Thallium und Indium—Thallium (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47. — XIV. Die Mischungswärmen in den binären Systemen des Indiums und Thalliums mit Zinn und Blei (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.

Energielücke, Beziehung zwischen Elektronegativität und — in Kristallen (F. N. Hooge). **24**, 275.

Energiewanderung, Zusammenhang zwischen Zellstruktur, — und Chlorophyllreaktion. Die π-π^*-Triplettzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen. VI. Mitteilung (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 25.

Enthalpien in Magnesium—Blei-Schmelzen (A. Knappwost). **21**, 358.

Entmischung flüssiger Nichtelektrolyte (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.

Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold—Platin (A. Münster und K. Sagel). **23**, 415.

Entmischungskurven in den flüssigen Systemen *Ga—Bi*, *Ga—Cd* und *Ga—Hg* (B. Predel). **24**, 206.

Entwicklung, photographische, von Silberchlorid (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Agathonikou). **28**, 145.

Entzündung von Polyvinylalkohol (*PVA*) (B. Kaesche-Krischer und H. J. Heinrich). **23**, 292.

Eosin, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.

—, photochemisches Verhalten (V. Zanker und W. Peter). **26**, 159.

Erdalkalipikrate, optische Untersuchungen an Lösungen der — in Methanol (G. Kortüm und K. Andrussow). **25**, 321.

Erythrosin, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.

—, photochemisches Verhalten (V. Zanker und W. Peter). **26**, 159.

Essigsäure, Absorptionsspektrum in Cyclohexan (E. Lippert und D. Oechssler). **29**, 405.

—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.

—, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.

—, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.

Essigsäurederivate, Ultraviolettspektren (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.

Essigsäureester, bimolekulare, alkalische Verseifung (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.

Essigsäure-Katalyse der Diazotierung von Anilin (F. Seel und W. Hufnagel). **26**, 269.

Esterverseifung, bimolekulare alkalische, von Essigsäureestern (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.

Exoelektronen, Untersuchung chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen mit — nach Röntgenbestrahlung. I. Dissoziationsreaktionen (J. Kramer). **25**, 289. — II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern (J. Kramer). **26**, 300.

Expansionskoeffizient von Polymethylmethacrylat (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 192.

Fadenelement bei Polymethylmethacrylat (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 190.

Fadenmoleküle, Einfluß der inneren Beweglichkeit und des Lösungsmittels auf die Gestalt von — in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat) (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 171.

Fällung von Bariumsulfat (M. Kahlweit). **25**, 1.

— —, radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge. I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 246. — II. Diskussion der Meßergebnisse (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 278. — III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 398. — IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 406.

— von Elektrolyten aus unterkühlten wäßrigen Lösungen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.

— von schwerlöslichen Elektrolyten aus wäßriger Lösung (M. Kahlweit). **25**, 1.

— von Silberchlorid aus wäßriger Lösung (M. Kahlweit). **25**, 1.

*Faraday*sche Impedanz, Messung bei Gleichstrompolarisation (R. Tamamushi und N. Tanaka). **21**, 89.

Farbstoffe, organische, Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.

Fehlordnung, Druckabhängigkeit von — und Aktivierungsenergie für den Platzwechsel in Kristallen (W. Jost). **21**, 202.

—, elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte mit struktureller — (W. Biermann und W. Jost). **25**, 139.

— in Silberbromid (H. Schmalzried). **22**, 199.

— in Silbersulfid (E. Rickert). **24**, 418.

Feste Lösungen, Schwankungen und kritische Opaleszenz. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81. — II. Theorie der lokalen Schwankungen (A. Münster). **22**, 97. — III. Theorie der kritischen Opaleszenz (A. Münster). **22**, 115.

Festkörper, Elektronenübergang zwischen einem — und einem Redoxelektrolyten (H. Gerischer). **26**, 223, 325; **27**, 48.

Festkörperketten, galvanische, Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System $PbO—SiO_2$ mit — — (R. Benz und H. Schmalzried). **29**, 77.

—, —, Messung der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe von — — (H. Schmalzried). **25**, 178.

Festkörperoberflächen, Untersuchung chemischer Reaktionen an — mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung. I. Dissoziationsreaktionen (J. Kramer). **25**, 289. — II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern (J. Kramer). **26**, 300.

Flammen, Messungen in der Reaktionszone von — (U. Bonne, Th. Grewer und H. Gg. Wagner). **26**, 93.

Flammpunktsdetektor für Gaschromatographie (S. Behrendt). **21**, 240.

Fließen, viskoses, in Magnesium—Blei-Schmelzen, Aktivierungsenergie (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 139.
Flüssige Nichtelektrolyte, Ausscheidung aus wäßriger Lösung (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
Flüssigkeiten, Oberflächenspannung von — unter Fremdgasdruck bis zu 1000 kp/cm² (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
—, Thermoosmose in — (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270.
Flüssigkeitsdichte von Schwefelhexafluorid (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84.
Flüssigkeitsgemische, binäre, von organischen Nitroverbindungen, Dampfdrucke (D. F. Saunders und A. J. B. Spaull). **28**, 332.
Fluor, Kinetik der thermischen Reaktion zwischen —, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff (J. M. Heras, A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 250.
Fluoren, Molekülverbindungen mit Chloranil und Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316.
Fluorescein, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Fluoresceinfarbstoffe, photochemisches Verhalten (V. Zanker und W. Peter). **26**, 159.
Fluoreszenz, neue Methode zum Studium der Chemilumineszenz bei gleichzeitiger — (D. S. Bersis). **22**, 328.
Fluoreszenzlöschkurven von Acridin, 9-Amino-acridin und Acridinorange (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Fluoreszenzlöschung, Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte bei der — (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen aromatischer Kohlenwasserstoffe (H.-H. Perkampus). **24**, 1.
Fluoreszenzpolarisation, Theorie für nicht kugelsymmetrische Moleküle (R. Memming). **28**, 168.
—, elektrische, der Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 194.
Fluoreszenzpolarisationsspektren von Acridinderivaten bei Tieftemperatur (A. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417. — (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
Fluoreszenzquantenausbeuten, absolute, bei verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Fluoreszenzspektren von aromatischen Halogenverbindungen (Z. R. Grabowski). **27**, 243.
— von aromatischen Kohlenwasserstoffen (H.-H. Perkampus). **24**, 4.
— der Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol, Lösungsmittelabhängigkeit (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 186.
Fluorylchlorid, Kinetik des thermischen Zerfalls (M. J. Heras, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **22**, 161.
Flußsäure, Lösungsgeschwindigkeit von Hafnium-Metall in — (W. J. James, J. W. Johnson und M. E. Straumanis). **27**, 199.

Fremdgasdruck, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter — bis zu 1000 kp/cm² (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
Fremdgase, Einfluß auf den thermischen Zerfall von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
Fremdsubstanzmengen, Ableitung des Verteilungsgesetzes kleinster — zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung (M. Kyrš und Z. Starčuk). **25**, 348.
—, Verteilung kleinster — zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung (N. Riehl, R. Sizmann und P. Hidalgo S. J.). **25**, 351.

Gallium, Atomwärme in der Nähe des Schmelzpunktes (H. Cordes und A. Dittmar). **22**, 158.
Galliumfilme, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und elektrischen Widerstands von aufgedampften — durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
Gallium—Quecksilber, Zustandsdiagramm (B. Predel). **24**, 206.
Gallium—Wismut, Zustandsdiagramm (B. Predel). **24**, 206.
Gallussäure, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Galvanische Festkörperketten, Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System $PbO—SiO_2$ mit — — (R. Benz und H. Schmalzried). **29**, 77.
— —, Messung der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe von — — (H. Schmalzried). **25**, 178.
Gasadsorption, Thermodynamik (G. Sandstede). **25**, 375.
—, thermodynamische Betrachtung zur BET-Theorie und zur *Polanyi*-Theorie der — (G. Sandstede). **29**, 120.
Gasanalyse mit dem Omegatron (H. Gentsch). **24**, 55.
Gaschromatographie, Flammpunktsdetektor für — (S. Behrendt). **21**, 240.
—, Verbrennungsdetektor für — (S. Behrendt). **30**, 357.
Gasdiffusion, Gleitungserscheinungen bei der — (E. Wicke und P. Hugo). **28**, 401.
Gase, Chemisorption von — an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand (G. Wedler). **24**, 73. — II. Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenfilme bei 273°K (G. Wedler). **27**, 388.
—, Wärmeleitungsmessungen in verdünnten — (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
—, Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von — an dünnen Metallschichten (W. M. H. Sachtler und G. J. H. Drogelo). **25**, 69.
Gasmolekeln, Absolutmessung der thermischen Akkommodation von — an festen Oberflächen und Bestimmung von Verdampfungsgeschwindigkeiten (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
Gaszentrifugen, Trennpotential (W. Bulang, W. Groth, I. Jordan, W. Kolbe, E. Nann und K. H. Welge). **24**, 249.
Gefrierpunkt isotonischer Systeme, II. (H. Majer und W. Kuhn). **30**, 289.
Gegenstrom-Gaszentrifugen, thermisch gesteuerte (W. Bulang, W. Groth, I. Jordan, W. Kolbe, E. Nann und K. H. Welge). **24**, 249. — (W. Bulang, W. Groth und E. Nann). **25**, 283.

Gele, kryoskopisches Verhalten (H. Majer und W. Kuhn). **30**, 289.
Germanium, Defektelektronen bei der anodischen Auflösung (H. Gerischer und F. Beck). **24**, 378.
— Korrosionspotential (H. Gerischer und F. Beck). **23**, 113.
Geschwindigkeit der Anilin-Diazotierung (F. Seel und W. Hufnagel). **26**, 269.
— der Hydratation von SO_2 in wäßriger Lösung (M. Eigen, K. Kustin und G. Maass). **30**, 130.
Geschwindigkeitskonstanten, Berechnung aus kalorimetrisch gewonnenen Temperatur-Zeit-Kurven (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.
—, Bestimmung der absoluten — für das Kettenwachstum und die beiden Abbruchreaktionen, Disproportionierung und Kombination, an Methylmethacrylat (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **27**, 1.
Gips, Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **25**, 289; **26**, 300.
—, Reaktion mit Wasser (J. Kramer). **26**, 300.
Gitterparameter und thermischer Ausdehnungskoeffizient von Vanadium (W. J. James und M. E. Straumanis). **29**, 134.
Gleichgewicht salpetrige Säure—Stickoxydkation im System Schwefelsäure—Wasser (F. Seel und R. Winkler). **25**, 217.
— der Umlagerungsreaktion Methylnitrit $\rightleftharpoons$ Nitromethan (G. Geiseler und M. Rätzsch). **26**, 131. — (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 256.
Gleitungserscheinungen bei der Gasdiffusion (E. Wicke und P. Hugo). **28**, 401.
Glukose, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Glutaminsäure, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Glutardinitril, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.
Glycerin, Dielektrizitätskonstante und dielektrischer Verlust (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 116.
Glykol, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Gold-Platin-Legierungen, Entmischungskurve und kritischer Punkt (A. Münster und K. Sagel). **23**, 415.
—, Zustandsdiagramm (A. Münster und K. Sagel). **23**, 420.
—, Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an — (G.-M. Schwab und H. Kneser). **22**, 359.
Grenzflächen, Thermodynamik (G. Sandstede). **25**, 360.
—, Theorie der Methode der wandernden — (E. Proksch). **23**, 282.
Grenzstrom, anodischer, und Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen (H. Kaesche). **26**, 138.

Hafnium, Lösungsgeschwindigkeit in Flußsäure (W. J. James, J. W. Johnson und M. E. Straumanis). **27**, 199.
Halbleiter, Ablauf von Redoxreaktionen an —. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten (H. Gerischer). **26**, 223. — II. Metall-Elektroden (H. Gerischer). **26**, 325. — III. Halbleiterelektroden (H. Gerischer). **27**, 48.

Halbleiterelektroden (H. Gerischer). **27**, 48.
Halbleiteroxyde, Radikalstruktur (A. Krause). **30**, 233. — (G.-M. Schwab). **30**, 238.
Halogensubstitutionsreaktionen am $PtCl_6^{2-}$-Komplex. Das System $PtCl_6^{2-} - Br^-$ (R. Dreyer). **29**, 347.
Halogenverbindungen, photochemische Reaktionen einiger aromatischer — (Z. R. Grabowski). **27**, 239.
Halogenwasserstoffsäuren, Infrarotspektren (Th. Ackermann). **27**, 253.
Helium, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter dem Druck von — (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
Hemimellitsäure, Chelate mit Kupfer und Nickel (M. Yasuda). **27**, 333.
Heptan, Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung unter Stickstoffdruck (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
n-Heptan-Wasserstoff, Phasengleichgewicht bei höheren Drucken und Temperaturen (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
n-Heptanol, Wärmekapazität in Natriumdecylsulfat- und Natriumdodecylsulfatlösungen (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
Hexaäthylbenzol, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Hexacarbonyle, Absorptionsspektren (W. Strohmeier und Kl. Gerlach). **27**, 439.
—, Darstellung von C^{14}-markierten — durch photochemisch induzierte Austauschreaktion (W. Strohmeier und R. Müller). **28**, 112.
Hexamethylbenzol, Dipolmoment des ersten angeregten Singulettzustandes der Molekülverbindung aus — und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 185.
—, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 333.
—, — mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, — mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 333.
—, — mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 337.
n-Hexan, Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung unter Stickstoff-, Argon- und Helium-Druck (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
n-Hexan-Aceton-Gemische, kalorische Untersuchung (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
n-Hexylalkohol, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
—, Wärmekapazität in Natriumdecylsulfat- und Natriumdodecylsulfatlösungen (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
Hill-Reaktion bei der Photosynthese (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 14.
Hochpolymere, Thermodiffusion. I. Konstruktion einer konvektionsfreien Zelle und Methodik der Versuchsauswertung (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 17. — II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Ludwig-

Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 35.
Hydratation von Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung (M. Eigen, K. Kustin und G. Maass). **30**, 130.
1,2-Hydrazindicarboxamidin-dicyanat und -malonat, Infrarot-Absorptionsspektrum (A. Kreutzberger). **24**, 375.
2,2′-Hydrazopyrimidine, Infrarotspektren (A. Kreutzberger). **24**, 368.
Hydrierung von Äthylen an Nickel bei höherem Druck (G.-M. Schwab, W. Schmatz und H. Noller). **29**, 356.
Hydroniumion, Struktur des hydratisierten — (Th. Ackermann). **27**, 270.
Hydroxyacridine, Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
—, Tautomerie (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
Hydroxyphenyltrimethylammoniumchloride, Herstellung (A. V. Willi). **26**, 53.

Impedanzmeßanordnung zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen bei hohen Frequenzen (W. Lorenz). **26**, 424.
Impedanzspektrometrische Untersuchungen am System $Tl(Hg)/Tl^+$ (G. Salié und W. Lorenz). **29**, 408.
Impedanzspektrum einer Phasengrenzreaktion mit zwei effektiven Adsorptionsschritten (W. Lorenz und G. Salié). **29**, 396.
Indigosulfonate, Redoxpotentiale (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Indikatoren, radioaktive, als empfindliche Nachweismittel bei strahlenchemischen Untersuchungen im Röntgengebiet (W. Nägele). **27**, 402.
Indium—Blei, Mischungswärmen in dem System — (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.
Indium(III)-oxyd, Lichtabsorption im nahen Ultraviolett (H. Hartmann und H. Müller). **27**, 143.
Indium—Thallium, Druckabhängigkeit des *Kirkendall*-Effektes im System — (D. Heitkamp). **21**, 82.
—, Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion (K. Wagener). **21**, 153.
—, Mischungswärmen im System — (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.
Indium—Wismut, Mischungswärmen im System — (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.
Indium—Zinn, Mischungswärmen in dem System — (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.
Infrarot-Absorptionsspektren von 2,2′-Hydrazopyrimidinen und Reaktionsprodukten von 1,2-Hydrazindicarboxamidin mit Cyanessigsäureäthylester und Malonsäurediäthylester (A. Kreutzberger). **24**, 368.
Infrarotdichroismus von Decadien-2,4-säure-1, Nonadien-2,4-säure-1 und Undecadien-2,4-säure-1 (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Infrarotspektrum der Äthinylsilane $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$ (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.
— von Alkalihydroxydlösungen (Th. Ackermann). **27**, 253, (449).
— von Decadien-2,4-säure-1, Nonadien-2,4-säure-1 und Undecadien-2,4-säure-1 (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
— von Deuterium an Platin (W. A. Pliskin und R. P. Eischens). **24**, 11.

Infrarotspektrum von 1,4-Dioxan (H. H. Kirchner). **29**, 166.
— von Methanol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 50.
— von Monophenyl-glykoläther (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
— der stellungsisomeren *n*-Octanonoxime (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 111.
— von organischen Beryllium-Verbindungen (E. Funck). **23**, 297.
— von Phenol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 47.
— von Säuren (Th. Ackermann). **27**, 253, (449).
— von Wasserstoff an Platin (W. A. Pliskin und R. P. Eischens). **24**, 11.
Infrarot-Untersuchungen zur Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen (A. Kreutzberger). **24**, 368.
Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden und Adsorptionsisotherme des Inhibitors (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Inhibitoren, flüchtige, für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 23.
Innere Beweglichkeit, Einfluß auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat) (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 171.
Intensität von Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Ionenaustausch-Gleichgewicht der Natriumisotope an Kationenaustauscherharzen (H. Ohtaki, H. Kakihana und K. Yamasaki). **21**, 224. — II. Natriumchlorid in Dioxan-Wasser-Gemischen (H. Ohtaki). **27**, 209.
—, thermodynamische Behandlung nach dem *Gibbs-Donnan-Guggenheim*schen Membranmodell (G. Dickel). **25**, 233.
Ionenbildung bei Ozonisierung von Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe und aliphatischer Säuren in alicyclischen Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **22**, 209.
Ionendipole und *Bjerrum*sche Ionenpaare. Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol (G. Kortüm und K. Andrussow). **25**, 321.
Ionenkristalle, Beweglichkeit der Minoritätsträger in — (D. Heitkamp). **25**, 108.
—, thermische Ausdehnung (S. K. Joshi und S. S. Mitra). **29**, 95.
Ionenleitfähigkeit von anomalen Silberbromid-Silberjodid-Mischkristallen (K. Wagener). **23**, 305.
Ionenpaare, *Bjerrum*sche (G. Kortüm und K. Andrussow). **25**, 321.
Ionisationskonstante von aromatischen Basen, Substituentenwirkung der NH_3^+-Gruppe (A. V. Willi). **27**, 233.
— von aromatischen Säuren mit dem Trimethylammonio-Substituenten (A. V. Willi). **26**, 42.
Iridiumhalogenid-Pyridinkomplexe, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
—, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbande (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Isobutanol, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.

Isochoren von Schwefelhexafluorid (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84.
Isohexylamin, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
Isopropanol, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Isotonische Systeme, Ungleichheit des Gefrierpunktes, II. (H. Majer und W. Kuhn). **30**, 289.
Isotopen-Effekt (C^{13}) in den Protonen-Resonanzspektren organischer Verbindungen (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.

Jod, Molekülverbindungen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 343.
Jodaufnahme des Silberjodids (K. Wagener). **25**, 135.

Kalilauge, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
Kaliumbromid, Exoelektronenemission nach Ultraviolettbestrahlung (J. Kramer). **25**, 295.
Kaliumchlorid, Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (W. Biermann). **25**, 90, 253.
Kaliumchlorid-Lösung, Äquivalentleitfähigkeit (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 45.
—, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
Kaliumferricyanid, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Kaliumhexachloroplatinat, Halogenaustausch mit Bromwasserstoffsäure (R. Dreyer). **29**, 347.
Kaliumjodid, Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (W. Biermann). **25**, 90, 253.
Kaliumperchlorat, Kristallwachstum (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
Kaliumsulfidlösung, Reaktion mit Silberbromid (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Papanikolaou). **23**, 29.
Kalorimetrische Messungen zur Thermodynamik von Polystyrollösungen (G. V. Schulz und A. Horbach). **22**, 377.
— — des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.
Kalorische Untersuchungen an Mischungen von Aceton mit Normal-Kohlenwasserstoffen (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
Kapazitätskurven von Aminen und Alkylammoniumionen (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
— von *n*-Hexylalkohol (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 27.
Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 23.
Kathodenfilme, Elektronenbeugungsuntersuchungen an — bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure (R. Weiner und C. Schiele). **26**, 248.
Kationen-Austauscherharze, Ionenaustauschgleichgewicht der Natriumisotope an — (H. Ohtaki, H. Kakihana und K. Yamasaki). **21**, 224. — II. Natriumchlorid in Dioxan-Wasser-Gemischen (H. Ohtaki). **27**, 209.

Kationen-Austauschharze, thermodynamisches Verhalten bei der Wasseraufnahme (G. Dickel und J. W. Hartmann). **23**, 1.
— vom Sulfonsäuretyp, Einfluß von Strukturvarianten auf die Eigenschaften (O. D. Bonner und R. R. Pruett). **25**, 75.
Kationen-Austausch-Gleichgewichte, Temperaturabhängigkeit (O. D. Bonner, G. Dickel und H. Brümmer). **25**, 81.
Kationenverteilung in Spinellphasen, röntgenographische Untersuchung (H. Schmalzried). **28**, 203.
Keimbildung (M. Kahlweit). **25**, 2. — (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 83, 90.
— in unterkühlten Elektrolytlösungen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 112.
Kernquadrupolkopplung und Ladungsverteilung im Natriumnitrit, $NaNO_2$ (A. Weiss und K. Hattenbach). **29**, 293.
Kernresonanz, magnetische, von Metallhydriden (W. Spalthoff). **29**, 258.
β-Ketole, tertiäre, Spaltung durch OH^- und RO^- (J. Barthel und J. E. Dubois). **23**, 37.
Kettenreaktionen, Vierstufenmechanismus. V. Diskussion des *Bodenstein*schen Prinzips im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus (P. Huhn). **26**, 289.
Kettenwachstum bei Methylmethacrylat-Polymerisation (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **27**, 1.
Kinetik der additiven Dunkelchlorierung des Benzols (K. Schwabe und G. Gebhardt). **24**, 87.
— der Äthylen-Hydrierung an Nickel bei höherem Druck (G.-M. Schwab, W. Schmatz und H. Noller). **29**, 356.
— der Anlagerung von sekundären Aminen an Acrylester (K. L. Mallik und M. N. Das). **25**, 205.
— der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
— der Assoziation von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, Untersuchung mittels Ultraschallabsorption (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 27.
— der Austauschreaktion von C^{14}-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl (W. Strohmeier und H. Mittnacht). **29**, 339.
— der Bildung des Eisen(III)-monobromokomplexes (P. Matthies und H. Wendt). **30**, 137.
— der durch Bis(monofluorcarbonyl)peroxyd $(COF)_2O_2$ induzierten Polymerisation von gasförmigem Tetrafluoräthylen (A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 393.
— der Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Heyne). **22**, 336.
— der Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure in saurer wäßriger Lösung (A. V. Willi). **27**, 221.
— der OH^-- und RO^--katalysierten Spaltung der tertiären β-Ketole. 1. Mitteilung (J. Barthel und J. E. Dubois). **23**, 37.
— der Phasenbildung in kondensierten Systemen. I. Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen (M. Kahlweit). **25**, 1. — II. Aus-

scheidung flüssiger Nichtelektrolyte aus wäßrigen Lösungen (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80. — III. Zur kritischen Übersättigung wäßriger Elektrolytlösungen (M. Kahlweit). **28**, 245. — IV. Fällung von Elektrolyten aus unterkühlten wäßrigen Lösungen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
Kinetik der photochemischen Reaktionen zwischen Chlor und Tetrafluoräthylen und Chlor und Trifluormonochloräthylen (E. Castellano, N. R. Bergamin, und H. J. Schumacher). **27**, 112.
— der photographischen Entwicklung von Silberchlorid (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Agathonikou). **28**, 145.
— der Primärprozesse bei der Photolyse von aromatischen Halogenverbindungen (Z. R. Grabowski). **27**, 250.
— der Reaktion des Dichlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat (H. Martin, W. Meise und E. Engelmann). **24**, 285.
— der Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Gold—Platin-Legierungen (G.-M. Schwab und H. Kneser). **22**, 359.
— der Sulfidierung von Silber und Kupfer in flüssigem Schwefel (H. Rickert). **23**, 355.
— der thermischen Reaktion zwischen Fluor, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff (J. M. Heras, A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 250.
— des thermischen Zerfalls der Alkansulfohalogenide. I. Thermische Zersetzung der isomeren Propansulfochloride (G. Geiseler und H. Reinhardt). **28**, 24. — II. Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfochloride (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
— des thermischen Zerfalls von 1-Chlorbutan (H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck). **28**, 85.
— des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan in der Gasphase (H. Heydtmann und G. Rinck). **30**, 250.
— des thermischen Zerfalls von 1,1-Dichloräthan (H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck). **28**, 71.
— des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorylfluorid ($FClO_2$) (M. J. Heras, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **22**, 161.
— des thermischen Zerfalls von Nitroxychlorid NO_3Cl (L. F. R. Cafferata, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **29**, 188.
— der thermischen Zersetzung des Oxalylchlorids (Z. G. Szabó, D. Király und I. Bárdi). **27**, 127.
— des thermischen Zerfalls von Perchlorylfluorid ($FClO_3$) und der Einfluß von Fremdgasen auf die Reaktion (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
— des Wasserstoff—Deuterium-Austausches an Nickel (G.-M. Schwab und E. Killmann). **24**, 119.
Kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes (W. Jost). **25**, 175.
— Analyse des Mechanismus des thermischen Sulfurylchloridzerfalls (P. Huhn, T. Bérces und Z. G. Szabó). **23**, 70.
— Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions

in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
Kirkendall-Effekt, Druckabhängigkeit des — im System *In—Tl* (D. Heitkamp). **21**, 82.
Knallgasreaktion an Nickel und Nickellegierungen (G.-M. Schwab und A. Kaiser). **22**, 220.
Kobaltoxyd-Aluminiumoxyd, Zustandsdiagramm (H. Schmalzried). **28**, 216.
Kobalt(II)-chlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Kobaltsulfat, Polymorphismus (C. W. F. T. Pistorius). **27**, 326.
Kohle, Vergasung (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 23.
Kohlendioxyd, Einfluß auf den thermischen Zerfall von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
—, thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von — und Wasser bis zu 750 °C und 2000 Atm. (E. U. Franck und K. Tödheide). **22**, 232.
—, Umsetzung mit Kohlenstoff, flüchtige Inhibitoren und Katalysatoren (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 23.
Kohlenmonoxyd, Beeinflussung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme von *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn* und *Ga* durch Adsorption von — bei 90 °K und 293 °K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
—, Chemisorption an Nickelfilmen (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Heyne). **22**, 336.
—, katalytische Oxydation zu Kohlendioxyd an *NiO* (A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und J. Słoczyński). **24**, 345.
—, Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Fluor, — und Sauerstoff (J. M. Heras, A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 250.
Kohlenstoff, Struktur (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 27.
—, Umsetzung mit Kohlendioxyd, flüchtige Inhibitoren und Katalysatoren (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 23.
Kohlenstoff^{13}—Isotopen-Effekt in den Protonen-Resonanzspektren organischer Verbindungen (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Kohlenwasserstoff—Anilin-Systeme, Verdampfungsgleichgewichte (G. Schneider). **24**, 165.
Kohlenwasserstoffe, Einfluß von Peroxyden auf die Verbrennung von — (K. C. Salooja). **24**, 337.
—, Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen aromatischer — (H.-H. Perkampus). **24**, 1.
—, Fluoreszenzspektren von aromatischen — (H.-H. Perkampus). **24**, 4.
—, Ionenbildung bei der Ozonisierung von Lösungen von aromatischen — und aliphatischen Säuren in alicyclischen Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **22**, 209.
—, Mischungen mit Aceton, kalorische Untersuchung (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
—, Molekülverbindungen mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.

Kohlenwasserstoffe, Molekülverbindungen mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
Kohlenwasserstoff-Luftmischungen, Selbstzündungsreaktionen durch adiabatische Verdichtung. II. Teil: Versuchsergebnisse (A. Martinengo, H. Gg. Wagner und D. Zunft). **22**, 292.
Kollektivparamagnetische Bereiche im Ångström-Gebiet, Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung (A. Knappwost, A. Illenberger und L. J. Nunez). **23**, 145.
— Teilchen und dünne Schichten, spontane Magnetisierung (A. Knappwost und G. Rust). **21**, 163.
Komplexe von Nickel(II), Absorptionsspektren (C. Furlani und G. Morpurgo). **28**, 93.
— von 8-substituierten Chinolinderivaten mit zweiwertigen Metallen, Stabilität (M. Yasuda). **29**, 377.
— siehe auch Molekülverbindungen.
Komplexionen, UV-Absorptionsspektren von — mit π-Elektronensystemen als Liganden. III. Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Komplexisomere, reflexionsspektroskopische Untersuchungen (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 359.
Komplexverbindungen von Chrom(III), kinetische Untersuchungen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom-(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
— von Kupferacetat und Zinkacetat (A. K. Rai und R. C. Mehrotra). **29**, 237.
— von Metallhalogeniden mit Pyridin, Absorptionsspektren und Lösungsverhalten (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371. — (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
— der Übergangsmetalle, Berechnung der Normalfrequenzen (H. Hartmann und E. König). **30**, 215.
— — —, Matrixelemente des Ligandenfeldpotentials in — — (H. Hartmann und E. König). **28**, 425.
Kompressibilität, adiabatische, von CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Kondensation von Äthylenoxyd an Phenol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
— von Luft in Überschallströmung (W. Jost, P. Nitsch und H. Gg. Wagner). **21**, 125.
—, erzwungene, des Arseniks (K. A. Becker, G. Graf und I. N. Stranski). **30**, 76.
Kondensierte Systeme, Kinetik der Phasenbildung in — —. I. Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen (M. Kahlweit). **25**, 1. — II. Ausscheidung flüssiger Nichtelektrolyte aus wäßrigen Lösungen (R. Reich und

M. Kahlweit). **27**, 80. — III. Zur kritischen Übersättigung wäßriger Elektrolytlösungen (M. Kahlweit). **28**, 245. — IV. Fällung von Elektrolyten aus unterkühlten wäßrigen Lösungen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats (F. Halla). **22**, 133.
Kontinuierliche Temperaturregelung mit Hilfe eines optisch gesteuerten Regelthermometers (W. Walisch und F. Becker). **29**, 371.
Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. I. Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 aus der *Matano*-Konzentration (E. Krücke und H. Ley). **26**, 187. — II. Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_2 (E. Krücke). **26**, 202.
— der Substitutionsreaktion $PtCl_6^{2-} + Br^-$ (R. Dreyer). **29**, 347.
— der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. IV. Mitteilung: *HCl*-, *NaOH*-, $N(CH_3)_4J$- und $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
Konzentrationsverschiebungen in stromdurchflossenen Elektrolytlösungen (E. Proksch). **23**, 267.
Kolloidale Elektrolytlösungen, thermodynamische Untersuchung. I. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme, Theoretisches (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 24. — II. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme, Experimentelles (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30. — III. Ultrafiltrationsversuche (E. Hutchinson). **21**, 38.
Koordinaten des eben-symmetrischen X_2Y_2Z-Moleküls (S. S. Mitra). **23**, 190.
Korrosionspotential von Germanium und seine Abhängigkeit von der Dotierung, der Korrosionsgeschwindigkeit und der Belichtung (H. Gerischer und F. Beck). **23**, 113.
Kraftkonstanten von Bortribromid und Bortrijodid (C. W. F. T. Pistorius). **21**, 210.
— von Nickel-, Palladium- und Platin-tetracyano-Komplexen (C. W. F. T. Pistorius). **23**, 206.
m-Kresol-indophenol, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Kristall, Ableitung des Verteilungsgesetzes kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden — und der Lösung (M. Kyrš und Z. Starčuk). **25**, 348.
—, molekulare Struktur des eindimensionalen — (L. Saroléa und A. Münster). **28**, 7.
—, Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden — und der Lösung (N. Riehl, R. Sizmann und P. Hidalgo S. J.). **25**, 351.
Kristalle, Druckabhängigkeit von Fehlordnung und Aktivierungsenergie für den Platzwechsel in — (W. Jost). **21**, 202.
—, Einfluß des Bindungscharakters auf die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex (F. N. Hooge). **21**, 298.
—, röntgenographische Bestimmung der Elektronendichteverteilung in —. VI. Die Elektronenverteilung im Silicium (S. Göttlicher, R. Kuphal, G. Nagorsen und E. Wölfel). **21**, 133.
Kristallisation aus übersättigter Lösung, Verteilungsgesetz (N. Riehl, R. Sizmann und P. Hidalgo S. J.). **25**, 351.
Kristallstruktur von Kupfersulfiden (V. Wehefritz). **26**, 342.

Kristallwachstum (M. Kahlweit). **25**, 3.
— von Kaliumperchlorat (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
Kritische Opaleszenz fester Lösungen. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81. — II. Theorie der lokalen Schwankungen (A. Münster). **22**, 97. — III. Theorie der kritischen Opaleszenz (A. Münster). **22**, 115.
— Temperatur von Schwefelhexafluorid (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84.
— Übersättigung von wäßrigen Elektrolytlösungen (M. Kahlweit). **28**, 245.
Kritischer Punkt des Systems Gold—Platin (A. Münster und K. Sagel). **23**, 415.
Kryoskopische Messungen an *n*-Octanon-oximen (G. Geiseler und F. Fruwert). **26**, 111.
Krypton—Argon-Gemische, thermodynamisches Verhalten (H. Schmidt). **24**, 265.
Krypton—Neon-Gemisch, Spektrum (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 218.
Kunstharz-Kationen-Austauscher, thermodynamisches Verhalten bei der Wasseraufnahme (G. Dickel und J. W. Hartmann). **23**, 1.
Kupfer, coulometrische Bestimmung des chemischen Potentials von — in Kupfersulfid (V. Wehefritz). **26**, 343.
—, Einfluß auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Wismuttellurid Bi_2Te_3 (K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger). **26**, 145.
—, intermittiert galvanostatische Belastung und oszillographische Aufnahme der Spannungs-Zeit-Kurven (R. W. Ohse). **21**, 406.
—, Materietransport durch Zunderschicht bei Schwefelung von — (J. Mikulski, S. Mrowec, I. Stronski und T. Werber). **22**, 20.
—, Sulfidierung (H. Rickert). **23**, 355. — (J. Mikulski, S. Mrowec, I. Stronski und T. Werber). **22**, 20. — (S. Mrowec). **29**, 47.
Kupfer-acetatkomplex, Dissoziationskonstante (A. K. Rai und R. C. Mehrotra). **29**, 237.
Kupferarsenite, elektrometrische Untersuchung (R. S. Saxena und G. P. Saxena). **28**, 220.
Kupfer—Asparagin-Komplexe, polarographische Reduktion (W. U. Malik und A. A. Khan). **25**, 130.
Kupfer(II)-Biuret-Chelate, Stabilitätskonstanten (M. Kato). **23**, 375.
—, Mischkomplexbildung (M. Kato). **23**, 391.
Kupfer-Chelate von Hemimellitsäure und Trimellitsäure (M. Yasuda). **27**, 333.
Kupfer(II)-chlorid-Lösung, Äquivalentleitfähigkeit (M. Kahlweit). **27**, 297.
Kupferfilme, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
—, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und elektrischen Widerstands von aufgedampften — durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
—, röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften — von 100 bis 2000 Å Schichtdicke (R. Suhrmann, G. Wedler, H.-G. Wilke und G. Reusmann). **26**, 85.
Kupferhalogenid-Pyridin-Komplexe, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.

Kupferhalogenid-Pyridin-Komplexe, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbande (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Kupfer-Komplexe von 8-substituierten Chinolinderivaten (M. Yasuda). **29**, 377.
Kupfersulfid, coulometrische Titration bei Temperaturen zwischen 320° und 450° (V. Wehefritz). **26**, 343.
—, Elektronenleitfähigkeit (V. Wehefritz). **26**, 349.
—, Kristallstruktur (V. Wehefritz). **26**, 342.
Kupfer(I)-sulfid, elektrische Leitfähigkeit im Gleichgewicht mit Kupfer (V. Wehefritz). **26**, 341.
—, Umwandlungswärme für den Übergang der hexagonalen Phase in die kubische Phase (V. Wehefritz). **26**, 351.
Kupfer(I)-sulfid—Kupfer(II)-sulfid, Zustandsdiagramm (V. Wehefritz). **26**, 339.
Kupfer—Zink-Legierung, Schwefelung in flüssigem Schwefel (S. Mrowec). **29**, 47.

Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+-Reaktion (G. Salié und W. Lorenz). **29**, 408.
Ladungsverteilung und Kernquadrupolkopplung im Natriumnitrit, $NaNO_2$ (A. Weiss und K. Hattenbach). **29**, 293.
Lanthan, Mitfällung bei der Bariumsulfatfällung (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 398.
Legierungen, Oxydation, Untersuchung nach der Markenmethode (S. Mrowec). **29**, 47.
Legierungselektroden, Wasserstoffüberspannung (K. Gossner, Chr. Löffler und G.-M. Schwab). **28**, 229.
Leitfähigkeit, elektrische, von Alkalihalogeniden, Druckabhängigkeit (W. Biermann). **25**, 90, 253.
—, — von festen Elektrolyten mit struktureller Fehlordnung (W. Biermann und W. Jost). **25**, 139.
—, —, von Kupfer(I)-sulfid im Gleichgewicht mit Kupfer (V. Wehefritz). **26**, 341.
—, —, von Magnesium—Blei-Schmelzen (A. Knappwost). **21**, 358.
—, —, von Nickeloxyd-Katalysatoren während der Oxydation von CO zu CO_2 (A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und J. Słoczyński). **24**, 345.
—, —, von organischen Farbstoffen (R. Matejec). **24**, 24.
—, —, von Wismuttellurid (K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger). **26**, 145.
Leitfähigkeitsmessungen bei der Bariumsulfatfällung (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 406.
Lichtabsorption von Indium(III)-oxyd im nahen Ultraviolett (H. Hartmann und H. Müller). **27**, 143.
— von Natriumnitrit in Schwefelsäure (F. Seel und R. Winkler). **25**, 217.
Lichtquellen für Vakuumultraviolett (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 212.
Lichtreaktionen zwischen Chlor und Tetrafluoräthylen und Chlor und Trifluormonochloräthylen (E. Castellano, N. R. Bergamin und H. J. Schumacher). **27**, 112.
Lichtstreuung von Polymethylmethacrylat-Lösungen (G. V. Schulz, H. Inagaki und R. Kirste). **24**, 398.

Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Ligandenfeldpotential, Matrixelemente des — in Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (H. Hartmann und E. König). **28**, 425.
Liquidus-Linie in binären Systemen mit einer Zwischenverbindung (J. Brynestad). **30**, 123.
Lithiumfluorid, Äquivalentleitfähigkeit und Löslichkeit in Wasser bei 25°C (M. Kahlweit). **21**, 436.
Lithiumsulfat, monoklin-kubische Umwandlung (C. W. F. T. Pistorius). **28**, 262.
Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen (H. Kaesche). **26**, 138.
Löslichkeit von Lithiumfluorid in Wasser bei 25°C (M. Kahlweit). **21**, 436.
— von Wasserstoff in *n*-Heptan, Methylcyclohexan und 2,2,4-Trimethylpentan (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
Lösungen, feste, Schwankungen und kritische Opaleszenz. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81. — II. Theorie der lokalen Schwankungen (A. Münster). **22**, 97. — III. Theorie der kritischen Opaleszenz (A. Münster). **22**, 115.
Lösungsgeschwindigkeit von Hafnium-Metall in Flußsäure (W. J. James, J. W. Johnson und M. E. Straumanis). **27**, 199.
Lösungsmittel, Einfluß auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat) (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 171.
Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäurcanhydrid-Hexamethylbenzol (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 186.
Lösungsmitteleffekt auf die optische Rotation. I. Rotation von *l*-Santonin (A. J. Mukhedkar). **25**, 56.
Lösungsmitteleinfluß auf den *Stavermann*-Effekt (H.-G. Elias). **28**, 303.
Lösungsmittelgemische, Äquivalentleitfähigkeit von Elektrolyten in —. VI. Uranylchlorid in dem System Wasser-Äthanol (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 63. — VII. Perchlorsäure in dem System Wasser-Äthanol (N. Goldenberg und E. S. Amis). **30**, 65.
Lösungsverhalten von Nichtelektrolytkomplexen mit Pyridinliganden vom Typ $[Me^{n+}X_n p\, y_n]$ (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Ludwig-Soret-Koeffizient von Hochpolymeren in Lösung (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 17, 35.
— von Polystyrol in Toluol (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 35.
Luft, Untersuchung der Kondensation von — in Überschallströmung (W. Jost, P. Nitsch und H. Gg. Wagner). **21**, 125.
—, Reaktionen von Festkörperoberflächen an — (J. Kramer). **26**, 300.
Lumineszenzquantenausbeuten bei Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Lysin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.

Magnesium—Blei-Schmelzen, Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in — (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 139.

Magnesium—Blei-Schmelzen, thermodynamische Aktivitäten, Enthalpien und elektrische Leitfähigkeiten (A. Knappwost). **21**, 358.
Magnesiumcarbonat, Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **25**, 289; **26**, 300.
Magnesiumcarbonat-Trihydrat, Konstitution (F. Halla). **22**, 133.
Magnesiumhydroxyd, Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **25**, 289; **26**, 300.
Magnesiumoxyd, Reaktion mit Wasser (J. Kramer). **26**, 300.
Magnesiumoxyd—Galliumoxyd, Zustandsdiagramm (H. Schmalzried). **28**, 217.
Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Metallhydriden (W. Spalthoff). **29**, 258.
— Protonenresonanz im System Trifluoressigsäure-Perfluormethylcyclohexan, chemische Verschiebung (E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer). **29**, 397.
— Resonanzabsorption an Mischkristallen α-Al_2O_3—Cr_2O_3 mit einer Varianten der Reflexionsmethode (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 305.
Magnetisierung, spontane, von kollektivparamagnetischen kugel- und plattenförmigen Bereichen im Ångström-Gebiet, Temperaturfunktion (A. Knappwost, A. Illenberger und L. J. Nunez). **23**, 145.
—, —, von kollektivparamagnetischen Teilchen und dünnen Schichten (A. Knappwost und G. Rust). **21**, 163.
Magnetokatalytischer Effekt (G.-M. Schwab und A. Kaiser). **22**, 220.
Malachitgrün, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Malodinitril, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.
Manganchlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Mangansulfat, magnetische Resonanzabsorption (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 314.
Markenmethode in den Untersuchungen des Mechanismus der Oxydation von Metallen und Legierungen (S. Mrowec). **29**, 47.
Massenspektren, Aufnahme mit dem Omegatron (H. Gentsch). **24**, 55.
Massenwirkungsgesetz, Bemerkungen zur kinetischen Ableitung (W. Jost). **25**, 175.
Materietransport durch Zunderschicht bei Schwefelung von Kupfer (J. Mikulski, S. Mrowec, I. Stronski und T. Werber). **22**, 20.
Matrixelemente des Ligandenfeldpotentials in Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (H. Hartmann und E. König). **28**, 425.
Mechanismus der additiven Dunkelchlorierung von Benzol (K. Schwabe und G. Gebhardt). **24**, 87.
— der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung (H. L. Schläfer, O. Kling, L. Mähler und H. P. Opitz). **24**, 307.
— der Austauschreaktion von C^{14}-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl (W. Strohmeier und H. Mittnacht). **29**, 339.
— der Basenkatalyse am Beispiel der Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
— der Chemisorption von Wasserstoff (N. N. Kavtaradze). **28**, 390.

Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit organischer Farbstoffe (Photographische Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffe) (R. Matejec). **24**, 24.
— der Moleküladsorption an Elektroden (W. Lorenz). **26**, 427.
— der Oxydation von Metallen und Legierungen, Markenmethode in den Untersuchungen des — (S. Mrowec). **29**, 47.
— der Reaktion zwischen Nickel und Schwefel bei höheren Temperaturen (S. Mrowec und H. Rickert). **28**, 422.
— des thermischen Sulfurylchlorid-Zerfalls (P. Huhn, T. Bérces und Z. G. Szabó). **23**, 70.
— des thermischen Zerfalls der Alkansulfohalogenide. I. Thermische Zersetzung der isomeren Propansulfochloride (G. Geiseler und H. Reinhardt). **28**, 24. — II. Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfochloride (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
— des Wasserstoff-Deuterium-Austausches an Nickel (G.-M. Schwab und E. Killmann). **24**, 119.
Membranen, anomale Osmosen an ionenfreien — (H.-G. Elias). **28**, 322.
—, Osmose an permeablen —. I. Der Lösungsmittel-Einfluß auf den *Staverm*ann-Effekt (H.-G. Elias). **28**, 303. — II. Anomale Osmosen an ionenfreien Membranen (H.-G. Elias). **28**, 322.
—, Thermoosmose durch — (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270.
Mesitylen, Molekülverbindungen mit Jod und Tetracyanäthylen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Mesomeriemomente und Elektronenüberführungsbanden von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 333.
Metallcarbonyle, Absorptionsspektren (W. Strohmeier und Kl. Gerlach). **27**, 439.
Metalle, Ablauf von Redoxreaktionen an —. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten (H. Gerischer). **26**, 223. — II. Metall-Elektroden (H. Gerischer). **26**, 325. — III. Halbleiterelektroden (H. Gerischer). **27**, 48.
—, Adsorption von Wasserstoff an — (N. N. Kavtaradze). **28**, 376.
—, Komplexe von 8-substituierten Chinolinderivaten mit zweiwertigen —, Stabilität (M. Yasuda). **29**, 377.
—, niedere *n*-Alkanoat-Komplexe von zweiwertigen — in wäßrigen Lösungen. Kupfer- und Zink-Monoacetatkomplexe (A. K. Rai und R. C. Mehrotra). **29**, 237.
—, Oxydation, Untersuchung nach der Markenmethode (S. Mrowec). **29**, 47.
—, Stabilität der Chelate von Benzoltricarbonsäuren mit zweiwertigen — (M. Yasuda). **27**, 333.
Metall-Elektroden, Ablauf von Redoxreaktionen (H. Gerischer). **26**, 325.
Metallfilme, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.

Metallfilme, Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften — mit Hilfe des Omegatrons (H. Gentsch). **24**, 55.
—, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und elektrischen Widerstands von aufgedampften — durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90 °K und 293 °K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
—, elektronische Wechselwirkung und Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften —. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand (G. Wedler). **24**, 73. — II. Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenfilme bei 273 °K (G. Wedler). **27**, 388.
Metallhexacarbonylderivate, Dipolmomente und Struktur von photochemisch dargestellten — (W. Strohmeier und W. Langhäuser). **28**, 268.
Metallhydride, magnetische Kernresonanzuntersuchungen (W. Spalthoff). **29**, 258.
Metallische Systeme, Energetik. X. Die Mischungswärmen in den binären Systemen Wismut—Indium, Wismut—Thallium und Indium—Thallium (F.E. Wittig und E. Müller). **21**, 47. — XIV. Die Mischungswärmen in den binären Systemen des Indiums und Thalliums mit Zinn und Blei (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.
Metall-Katalysatoren, Dehydrierung von Ameisensäure (K. Hirota, T. Otaki und S. Asai). **21**, 438.
Metall-Ligand-Schwingungen in organischen Beryllium-Komplexen (E. Funck). **23**, 297.
Metalloxydationsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Metallschichten, Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Gasen an dünnen — (W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo). **25**, 69.
Methan, Aktivierungsenergie des Prozesses $H + CH_4 \rightarrow CH_4 + H$ (H. Hartmann, F. Grein und R. Zettler-Thieler). **23**, 139.
—, Berechnung der Protonenaffinität (H. Hartmann und F. Grein). **22**, 305.
Methan-Sauerstoff-Flammen, Messungen in der Reaktionszone von — (U. Bonne, Th. Grewer und H. Gg. Wagner). **26**, 93.
Methanol, Infrarotspektrum (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 50.
—, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
—, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Methanol—Wasser-Mischungen, Äquivalentleitfähigkeit von Salzsäure in — (H. Strehlow). **24**, 240.
Methansulfochlorid, thermischer Zerfall (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
8-Methoxychinaldin, Komplexe mit *Cu, Ni, Zn, Cd* und *Pb* (M. Yasuda). **29**, 377.
8-Methoxychinolin, Komplexe mit *Cu, Ni, Zn, Cd* und *Pb* (M. Yasuda). **29**, 377.
Methylacetat, Verseifung (G. Dickel und J. W. Hartmann). **23**, 13.
—, —, Geschwindigkeitskonstante (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.

N-Methylacridiniumhalogenide, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
β,β-Methyl-äthyl-glutarsäure, Wasserstoffaustausch in wäßriger Lösung (L. D. C. Bok und D. H. Meiring). **30**, 168.
9-Methylaminoacridin, Absorptionsspektrum (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
Methylbromid, Vibrationsamplituden (S. J. Cyvin). **23**, 402.
Methylchlorid, Vibrationsamplituden (S. J. Cyvin) **23**, 402.
Methylcyclohexan, Einfluß von Di-*t*-butylperoxyd auf die Verbrennung (K. C. Salooja). **24**, 337.
—, Verdampfungsgleichgewichte in Gemischen aus —, Toluol und Anilin (G. Schneider). **27**, 171.
Methylcyclohexan—Anilin-Gemische, Verdampfungsgleichgewichte (G. Schneider). **24**, 165.
Methylcyclohexan—Wasserstoff, Phasengleichgewicht bei höheren Drucken und Temperaturen (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
Methylenblau, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
—, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Methylenjodid, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
3-Methyl-6-epoxy-isopropyliden-cyclohexanon, optische Rotationsdispersion (M. K. Hargreaves). **22**, 321.
Methylglutarsäure, Wasserstoff-Austausch in wäßriger Lösung (L. D. C. Bok, O. A. Swanepoel und D. H. Meiring). **23**, 348.
Methylhalogenide, Vibrationsamplituden (S. J. Cyvin). **23**, 402.
Methyljodid, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
—, Vibrationsamplituden (S. J. Cyvin). **23**, 402.
Methylmethacrylat, Polymerisation (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **27**, 1.
Methylnaphthaline, Molekülverbindungen mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Methylnitrit, Bestimmung der Bildungswärme (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 248.
—, Dampfdruck (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 251.
—, thermisches Gleichgewicht der Umlagerung in Nitromethan (G. Geiseler und M. Rätzsch). **26**, 131. — (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 256.
Mikrohärte von Wismuttellurid (K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger). **26**, 153.
Mikrowellen-Spektrometer (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 308.
Minoritätsträger, Beweglichkeit der — in Ionenkristallen (D. Heitkamp). **25**, 108.
Mischkristalle, anomale, von Silberbromid und Silberjodid, Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit (K. Wagener). **23**, 305.
Mischkristall-System x-Al_2O_3—Cr_2O_3, magnetische Resonanzabsorption (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 305.
—, Thermochromie (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 324.

Mischphasen, Verhalten binärer flüssiger —. II. Über die Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden (H. Sackmann und Alfred Boczek). **29**, 329.

Mischungsenthalpien von flüssigen Gallium—Wismut-Legierungen (B. Predel). **24**, 206.

Mischungswärme in den binären Systemen des Indiums und Thalliums mit Zinn und Blei (Beiträge zur Energetik metallischer Systeme, XIV) (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.

— in den binären Systemen Wismut—Indium, Wismut—Thallium und Indium—Thallium (Beiträge zur Energetik metallischer Systeme, X) (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.

Moleküladsorption an Elektroden, Mechanismus (W. Lorenz). **26**, 427.

Moleküle, Adsorptionsisotherme organischer — an Quecksilberelektroden, I. (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145. — II. (W. Lorenz und W. Müller). **25**, 161.

—, theoretische Untersuchung der Bindungsverhältnisse neonähnlicher — (H. Hartmann und G. Gliemann). **27**, 139.

Molekülionen, Adsorptionsisotherme organischer — an Quecksilberelektroden, I. (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145. — II. (W. Lorenz und W. Müller). **25**, 161.

Molekülmodellrechnungen mit elektronischen Rechenanlagen. IV. Pyridin und Pyridin-d_5 (E. Wachsmann und E. W. Schmid). **27**, 145.

Molekülrotation in Äthylenbromid (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 240.

Molekülstruktur von *SNF*, Bestimmung mit Elektronenbeugung (F. Rogowski). **27**, 277.

Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäure-anhydrid—Hexamethylbenzol, Dipolmoment des ersten angeregten Singulettzustandes (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 185.

Molekülverbindungen, Elektronenüberführungsbanden (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99, 114. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.

—, Reflexionsmessungen an adsorbierten — (G. Kortüm und W. Braun). **28**, 362.

— von Pikrinsäure mit aromatischen Aminen, Reflexionsspektren (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 359.

Molekulare Struktur des eindimensionalen Kristalls (L. Saroléa und A. Münster). **28**, 7.

— — fester Lösungen (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81.

Molekulargewicht, Viskositätszahl und Einheitlichkeit anionischer Polystyrole nach *Szwarc* (G. Meyerhoff). **23**, 100.

Molekulargewichtsabhängigkeit des 2. osmotischen Virialkoeffizienten (A_2) von Polymethylmethacrylatlösungen (R. Kirste und G. V. Schulz). **27**, 301.

Molekulargewichtsverteilungen, allgemeines Theorem über gekoppelte — (R. B. Figini). **23**, 224.

— bei schnellen Polymerisationsreaktionen ohne Kettenabbruch (R. V. Figini und G. V. Schulz). **23**, 233; (**24**, 425).

Molybdäncarbonyle, Absorptionsspektren (W. Strohmeier und Kl. Gerlach). **27**, 439.
—, Dipolmomente und Struktur (W. Strohmeier und W. Langhäuser). **28**, 268.
Molybdänchlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
—, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbande (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Molybdänhexacarbonyl, Darstellung von C^{14}-markiertem — durch photochemisch induzierte Austauschreaktion (W. Strohmeier und R. Müller). **28**, 112.
Monophenyl-glykoläther, Infrarotspektrum (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 50.
Morpholin, Anlagerung an Acrylester (K. L. Mallik und M. N. Das). **25**, 205.

Naphthalin, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, — mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 337.
—, Reflexionsspektrum an SiO_2 (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 362.
2-Naphthol, Absorptionsspektrum (Z. R. Grabowski). **27**, 246.
β-Naphthylamin, Reflexionsspektrum der Verbindung mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 364.
Natriumchlorid, Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (W. Biermann). **25**, 90.
—, Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **25**, 295.
—, Wärmeleitfähigkeit (K. Apel und C. v. Simson). **25**, 393.
Natriumchlorid-Lösung, Äquivalentleitfähigkeit (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 45.
—, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
Natriumdecylsulfatlösung, Ultrafiltration durch Nitrozellulosemembrane (E. Hutchinson). **21**, 38.
—, Wärmekapazitäten von Alkoholen in — (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
Natriumdodecylsulfatlösung, Ultrafiltration durch Nitrozellulosemembrane (E. Hutchinson). **21**, 38.
—, Wärmekapazitäten von Alkoholen in — (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
Natriumfluorid, Äquivalentleitfähigkeit in Wasser bei 25 °C (M. Kahlweit). **21**, 436.
Natrium-Isotope, Ionenaustausch an Kationenaustauscherharzen (H. Ohtaki, H. Kakihana und K. Yamasaki). **21**, 224. — II. Natriumchlorid in Dioxan—Wasser-Gemischen (H. Ohtaki). **27**, 209.

Natriumjodid, Löschung der Perylen-Fluoreszenz (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
Natriummolybdat, elektrometrische Titration mit Salzsäure (R. S. Saxena und G. P. Saxena). **29**, 181.
Natriumnitrit, Kernquadrupolkopplung und Ladungsverteilung (A. Weiss und K. Hattenbach). **29**, 293.
—, Lichtabsorption in Schwefelsäure (F. Seel und R. Winkler). **25**, 217.
Natriumpikrat, Reflexionsspektrum (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 364.
Natriumsulfat-Lösung, Äquivalentleitfähigkeit (M. Kahlweit). **27**, 297.
Natronlauge, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
—, Viskosität wäßriger Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
Nematischer Ordnungsgrad in den kristallinflüssigen Schmelzen von drei aliphatischen Diensäuren (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Neon, Akkommodation an Wolfram (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
—, Spektren von Gemischen mit Wasserstoff, Krypton und Xenon (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 217.
Neonähnliche Moleküle, theoretische Untersuchung der Bindungsverhältnisse (H. Hartmann und G. Gliemann). **27**, 139.
Neutralisationswärme von Säuren, Bestimmung durch thermometrische Titration (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 58.
Neutralrot, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Nichtelektrolyte, Ausscheidung flüssiger — aus wäßriger Lösung (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
Nichtelektrolyt-Gemische, thermodynamische Behandlung der Assoziations- und Solvatationserscheinungen in binären —. 1. Teil: Theoretische Grundlagen (R. Lacmann). **23**, 313. — 2. Teil: Praktische Anwendungen (R. Lacmann). **23**, 324.
Nickel, Äthylen-Hydrierung an — bei höherem Druck (G.-M. Schwab, W. Schmatz und H. Noller). **29**, 356.
—, katalytische Aktivität als Funktion der Defektstruktur seines Nickeloxyd-Trägers (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
—, Reaktion mit Schwefel bei höheren Temperaturen (S. Mrowec und H. Rikkert). **28**, 422.
—, Wasserstoff-Deuterium-Austausch an — (G.-M. Schwab und E. Killmann). **24**, 119.
Nickel(II)-Biuret-Chelate, Stabilitätskonstanten (M. Kato). **23**, 375.
—, Mischkomplexbildung (M. Kato). **23**, 391.
Nickel-Chelate von Hemimellitsäure und Trimellitsäure (M. Yasuda). **27**, 333.
Nickelchlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Nickel-di-cyclopentadienyl, katalytischer Austausch H_2-D_2 an — (P. Jíru und K. Kuchynka). **25**, 286.
Nickelfilme, Adsorption von Wasserstoff an im Vakuum aufgedampften — (N. N. Kavtaradze). **28**, 376.
—, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.

Nickelfilme, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und elektrischen Widerstands von aufgedampften — durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
—, Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an — (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Heyne). **22**, 336.
—, — von Sauerstoff an — (G. Wedler). **24**, 73.
—, Restgasanalyse über im Ultrahochvakuum aufgedampften — mit Hilfe des Omegatrons (H. Gentsch). **24**, 55.
—, röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften — von 100 bis 2000 Å Schichtdicke (R. Suhrmann, G. Wedler, H.-G. Wilke und G. Reusmann). **26**, 85.
Nickel-Komplexe von 8-substituierten Chinolinderivaten (M. Yasuda). **29**, 377.
Nickel(II)-Komplexe, Absorptionsspektren einiger tetraedrischer — (C. Furlani und G. Morpurgo). **28**, 93.
Nickeloxyd, Defektstruktur (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
—, Zersetzung von Ameisensäure (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
Nickeloxyd-Aluminiumoxyd, Zustandsdiagramm (H. Schmalzried). **28**, 213.
Nickeloxyd-Katalysator, elektrische Leitfähigkeit während der Oxydation von *CO* zu CO_2 (A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und J. Słozyński). **24**, 345.
Nitrile, Ultraviolettspektren (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.
Nitroxychlorid (NO_3Cl), Kinetik des thermischen Zerfalls (L. F. R. Cafferata, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **29**, 188.
Nitromethan, thermisches Gleichgewicht der Umlagerung von Methylnitrit in — (G. Geiseler und M. Rätzsch). **26**, 131. — (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 256.
p-Nitro-*p'*-methoxy-stilben, strahlenchemische *cis-trans*-Umlagerung (D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten). **29**, 281.
Nitroverbindungen, Dampfdrucke von binären Flüssigkeitsgemischen organischer — (D. F. Saunders und A. J. B. Spaull). **28**, 332.
—, Wechselwirkung zwischen aromatischen — und aliphatischen Aminen. I. *s*-Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril (G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner). **26**, 55.
Nonadien-2,4-säure-1, Infrarotdichroismus und nematischer Ordnungsgrad (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Nonan, Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung unter Stickstoff-, Argon- und Helium-Druck (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
n-Nonanol, Wärmekapazität in Natriumdodecylsulfatlösung (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
Normalentropie von Ammoniumchlorid (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 68.
Normalfrequenzen von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle (H. Hartmann und E. König). **30**, 215.

Oberflächen, Absolutmessung der thermischen Akkommodation von Gasmolekeln an festen — und Bestimmung von Verdampfungsgeschwindigkeiten (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.

Oberflächengleitung, Einfluß auf die Viskosität disperser Systeme (E. S. Rajagopal). **23**, 342.
Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter Fremdgasdruck bis zu 1000 kp/cm² (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
— von Schwefelsäure—Wasser-Gemischen im Temperaturbereich von 15 bis 25°C (W. Hoffmann und F. W. Seemann). **24**, 300.
Octan, Druckabhängigkeit der Oberflächenspannung unter Stickstoffdruck (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
n-Octanol, Wärmekapazität in Natriumdecylsulfat- und Natriumdodecylsulfatlösungen (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30.
n-Octanon-oxime, Assoziationsverhalten (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 111.
Omegatron, Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen mit Hilfe des — (H. Gentsch). **24**, 55.
Opaleszenz, kritische, fester Lösungen. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81. — II. Theorie der lokalen Schwankungen (A. Münster). **22**, 97. — III. Theorie der kritischen Opaleszenz (A. Münster). **22**, 115.
Optische Aktivität, Dispersion der — — in Aminosäuren und Proteinen (V. Sasisekharan). **29**, 219.
— Rotation von *l*-Santonin, Lösungsmitteleffekt (A. J. Mukhedkar). **25**, 56.
— Rotationsdispersion von Pulegonoxyd (M. K. Hargreaves). **22**, 321.
— Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol (G. Kortüm und K. Andrussow). **25**, 321.
Ordnungsgrad, Bestimmung des nematischen — an den kristallinflüssigen Schmelzen von drei aliphatischen Diensäuren (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.
Organische Farbstoffe, Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
— Nitroverbindungen, Dampfdrucke binärer Gemische von — — (D. F. Saunders und A. J. B. Spaull). **28**, 332.
— Verbindungen, C^{13}-Isotopen-Effekt in den Protonen-Resonanzspektren von — — (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Orgatit A, Ionenaustausch der Natriumisotope an — (H. Ohtaki). **27**, 209.
Ornithin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Osmose (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270, 277.
— an permeablen Membranen. I. Der Lösungsmittel-Einfluß auf den *Staverman*-Effekt (H.-G. Elias). **28**, 303. — II. Anomale Osmosen an ionenfreien Membranen (H.-G. Elias). **28**, 322.
Osmotische Temperatur (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270, 290.
Osmotischer Virialkoeffizient von Polymethylmethacrylatlösungen (R. Kirste und G. V. Schulz). **27**, 301. — (G. V. Schulz und R. Kirste.) **30**, 192.
Oxalylchlorid, Kinetik der thermischen Zersetzung (Z. G. Szabó, D. Király und I. Bárdi). **27**, 127.
Oxydation von Kohlenmonoxyd zu Kohlendioxyd an *NiO*-Katalysator (A. Bielański, J. Dereń, J. Haber und J. Słoczyński). **24**, 345.

Oxydation von Metallen und Legierungen, Untersuchung des Mechanismus nach der Markenmethode (S. Mrowec). **29**, 47.
— von Polyphenolen mit Ozon, Chemilumineszenz (D. S. Bersis). **26**, 359.
— von Titancarbid (E. Nikolaiski). **24**, 405.
— von Titandiborid (A. Münster und G. Schlamp). **25**, 116.
Ozon, Erzeugung von Chemilumineszenz bei Rhodamin B (D. S. Bersis). **22**, 331.
—, Oxydation von Polyphenolen (D. S. Bersis). **26**, 359.
Ozonisierung von Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoffe und aliphatischer Säuren in alicyclischen Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **22**, 209.

Palladium, elektrischer Widerstand in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt (T. B. Flanagan und F. A. Lewis). **27**, 104.
Palladiumfilme, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
Palladiumhydrid, Protonenresonanz (W. Spalthoff). **29**, 258.
Palladium-Membran als Wasserstoff-Diffusionsanode (A. Küssner und E. Wicke). **24**, 152.
Paraldehyd, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Pentamethylbenzol, Molekülverbindung mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
n-Pentan-Aceton-Gemische, kalorische Untersuchung (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
Perchlorsäure, Äquivalentleitfähigkeit in Wasser—Äthanol-Gemischen (N. Goldenberg und E. S. Amis). **30**, 65.
Perchlorylfluorid, Kinetik des thermischen Zerfalls und Einfluß von Fremdgasen (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
Perfluormethylcyclohexan—Trifluoressigsäure, chemische Verschiebung der magnetischen Protonenresonanz im System — (E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer). **29**, 397.
Permeation (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270, 273.
Peroxyde, Einfluß auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (Methylcyclohexan und Benzol) (K. C. Salooja). **24**, 337.
Persistenzlänge von Polymethylmethacrylat (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 190.
Perylen, Absorptionsspektrum (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.
—, Fluoreszenzspektrum (H.-H. Perkampus). **24**, 8.
—, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Pflanzenzellen, $\pi-\pi^*$-Triplettzustände des Chlorophylls in — (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 25.
Phaeophytin, Photoreduktion in Pyridin (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 286.

Phaeophytin, Triplettzustände in Pyridin und in Wasser (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 273.
Phasenänderungen bei der Dehydratisierung von Dinatriumhydrogenphosphat-Hydraten (W. K. Behl und H. C. Gaur). **29**, 289.
Phasenbildung in kondensierten Systemen, Kinetik. I. Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen (M. Kahlweit). **25**, 1. — II. Ausscheidung flüssiger Nichtelektrolyte aus wäßrigen Lösungen (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80. — III. Zur kritischen Übersättigung wäßriger Elektrolytlösungen (M. Kahlweit). **28**, 245. — IV. Fällung von Elektrolyten aus unterkühlten wäßrigen Lösungen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
Phasendiagramm des Systems Aluminium—Zink (H. Corsepius und A. Münster). **22**, 1.
Phasengleichgewicht in den Systemen H_2—*n*-Heptan, H_2—Methylcyclohexan und H_2—2,2,4-Trimethylpentan bei höheren Drucken und Temperaturen (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
Phasengrenzen, Diffusion durch — (N. Bollen). **21**, 130.
Phasengrenzreaktion, elektrochemische (W. Lorenz und G. Salié). **29**, 390.
Phenanthren, Molekülverbindungen mit Chloranil und Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Chloranil und Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Phenol, Äthylenoxyd-Kondensation an — (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 39.
—, Infrarotspektrum (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 47.
Phenolatkomplexe von Eisen(III) und Uranyl, Absorption (M. N. Rao und Bh. S. V. R. Rao). **21**, 388.
Phenol-indophenol, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Phenosafranin, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Phenylalanin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Phenyldihydroxyboran, Protolysekonstante (G. N. Chremos und H. K. Zimmermann). **28**, 1.
Phenylendiammonium-Ionen, Ionisationskonstanten (A. V. Willi). **27**, 233.
Phloroglucin, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Phloroglucincarbonsäure, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Phosphoreszenzquantenausbeuten, absolute, bei verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Phosphorsäure, thermometrische Titration (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 74.
Photochemische Reaktion bei der Photosynthese. IV. Mitteilung (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 1. — V. Mitteilung. Tieftemperaturmessungen und Löschung durch paramagnetische Gase (G. Zieger, A. Müller und H. T. Witt). **29**, 13.
Photochemische Reaktionen einiger aromatischer Halogenverbindungen (Z. R. Grabowski). **27**, 239.

Photochemische Reaktion zwischen Chlor und Tetrafluoräthylen und Chlor und Trifluormonochloräthylen, Kinetik (E. Castellano, N. R. Bergamin und H. J. Schumacher). **27**, 112.
Photochemisches Verhalten von Fluorescein- und Acridinfarbstoffen (V. Zanker und W. Peter). **26**, 159.
Photographische Entwicklung von Silberchlorid, Kinetik (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Agathonikou). **28**, 145.
— Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffe, Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Photoleitfähigkeit von organischen Farbstoffen (R. Matejec). **24**, 24.
Photolyse von aromatischen Halogenverbindungen (Z. R. Grabowski). **27**, 239.
Photometrische Bestimmung von *Raman*-Intensitäten flüssiger Ein- und Mehrkomponenten-Systeme. I. Apparatur und Grundlagen der Intensitätsmessung (H. Luther und H. Zill). **26**, 404.
Photoreduktion von Chlorophyll und Phaeophytin in Pyridin (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 286.
Photosynthese, photochemische Reaktion bei der —. IV. Mitteilung (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 1. — V. Mitteilung. Tieftemperaturmessungen und Löschung durch paramagnetische Gase (G. Zieger, A. Müller und H. T. Witt). **29**, 13.
—, Untersuchungen über die Primärvorgänge der — an isolierten Chloroplasten. III. Mitteilung (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 1.
Pikrinsäure, Molekülverbindungen mit aromatischen Aminen (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 359.
—, — mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
Pinacyanol, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Pinacyanolblau, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Pinakryptolgrün, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Piperidin, Anlagerung an Acrylester (K. L. Mallik und M. N. Das). **25**, 205.
—, Reflexionsspektrum der Verbindung mit Pikrinsäure (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 364.
—, Wechselwirkung zwischen — und *s*-Trinitrobenzol in Acetonitril (G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner). **26**, 55.
Platin, Infrarotspektren von an — adsorbiertem Wasserstoff und Deuterium (W. A. Pliskin und R. P. Eischens). **24**, 11.
—, Wasserstoffadsorption (N. N. Kavtaradze). **28**, 383.
Platinfilme, Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften — mit Hilfe des Omegatrons (H. Gentsch). **24**, 55.
Platin—Gold-Legierungen, Entmischungskurve und kritischer Punkt (A. Münster und K. Sagel). **23**, 415.
—, Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an — (G.-M. Schwab und H. Kneser). **22**, 359.

Platin—Gold-Legierungen, Zustandsdiagramm (A. Münster und K. Sagel). **23**, 420.
Platinhalogenid-Pyridinkomplexe, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
—, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbande (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Platzwechsel in Kristallen, Druckabhängigkeit von Fehlordnung und Aktivierungsenergie für den — — (W. Jost). **21**, 202.
Polanyi-Theorie der Gasadsorption, thermodynamische Betrachtung (G. Sandstede). **29**, 120.
Polarisation, Elektronenübergang bei elektrolytischer — (H. Gerischer). **26**, 335; **27**, 67.
Polarographische Reduktion von 1-*n*-Diphenylpolyenen (A. C. Aten und G. J. Hoijtink). **21**, 192.
— Untersuchungen über Kupfer—Asparagin-Komplexe (W. U. Malik und A. A. Khan). **25**, 130.
Polyacrylnitril, UV-Spektrum (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 186.
Polyäthylenglykole, osmotischer Druck an Cellophan- und Glasmembranen (H.-G. Elias). **28**, 303, 322.
Polyanionen, elektrometrische Untersuchung über das Säure-Molybdat-System und die Bildung von — (R. S. Saxena und G. P. Saxena). **29**, 181.
Polymere, gekoppelte Molekulargewichtsverteilungen (R. B. Figini). **23**, 224.
Polymerisation von gasförmigem Tetrafluoräthylen, Induktion durch Bis-(monofluorcarbonyl)-peroxyd (A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 393.
Polymerisationsreaktionen ohne Kettenabbruch, Molekulargewichtsverteilungen (R. V. Figini und G. V. Schulz). **23**, 233; (**24**, 425).
Polymerlösungen, phänomenologische und statistische Thermodynamik (G. V. Schulz, H. Inagaki und R. Kirste). **24**, 390.
Polymethylmethacrylat, Bestimmung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum und die beiden Abbruchreaktionen, Disproportionierung und Kombination, an — (G. V. Schulz, G. Henrici-Olivé und S. Olivé). **27**, 1.
—, Einfluß der inneren Beweglichkeit und des Lösungsmittels auf die Gestalt der Fadenmoleküle von — in Lösung (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 171.
Polymethylmethacrylatlösungen, Temperatur- und Molekulargewichtsabhängigkeit des 2. osmotischen Virialkoeffizienten (A_2) von — (R. Kirste und G. V. Schulz). **27**, 301.
—, Thermodynamik (G. V. Schulz, H. Inagaki und R. Kirste). **24**, 397.
Polymorphismus in wasserfreiem Kobaltsulfat bis zu 25000 Bar und 800°C (C. W. F. T. Pistorius). **27**, 326.
Polypeptide, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Polyphenol-Chemilumineszenz mit Xanthenfarbstoffen (D. S. Bersis). **26**, 359.
Polystyrol, Diffusionskoeffizient und *Ludwig-Soret*-Koeffizient in Toluol (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 35.
—, Molekulargewichtsverteilungen bei schneller Polymerisation ohne Kettenabbruch (R. V. Figini und G. V. Schulz). **23**, 251.

Polystyrol, Viskositätszahl, Molekulargewicht und Einheitlichkeit (G. Meyerhoff). **23**, 100.
Polystyrollösungen, kalorimetrische Messungen zur Thermodynamik von — (G. V. Schulz und A. Horbach). **22**, 377.
Polystyrolsulfonsäurecharze, thermodynamische Funktionen der Quellung (S. Lapanje und D. Dolar). **21**, 376.
Polyvinylalkohol, Pyrolyse und Entzündung (B. Kaesche-Krischer und H. J. Heinrich). **23**, 292.
Potentialabhängigkeit und Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+-Reaktion (G. Salié und W. Lorenz). **29**, 408.
Potentialkurvenmethode zur Berechnung der Aktivierungsenergie (W. Kleinpaul). **29**, 202; **30**, 262.
Primärprozesse bei der Photolyse von aromatischen Halogenverbindungen (Z. R. Grabowski). **27**, 250.
Primärvorgänge der Photosynthese. III. Mitteilung (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 1.
Propan-Aceton-Gemische, kalorische Untersuchung (K. Schäfer und F. J. Rohr). **24**, 130.
n-Propanol, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
Propansulfochloride, thermische Zersetzung der isomeren — (G. Geiseler und H. Reinhardt). **28**, 24. — (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
Propionaldehyd, Sensibilisierung der strahlenchemischen Reduktion von Thallium(III)-sulfat (W. Nägele). **27**, 416.
n-Propylamin, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
Proteine, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Protolyse von *n*-Butyl- und Phenyl-dihydroxyboran (G. N. Chremos und H. K. Zimmermann). **28**, 1.
Protonenaffinität von Methan (H. Hartmann und F. Grein). **22**, 305.
Protonenresonanz von Metallhydriden (W. Spalthoff). **29**, 258.
—, magnetische, im System Trifluoressigsäure-Perfluormethylcyclohexan, chemische Verschiebung (E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer). **29**, 397.
Protonen-Resonanzspektren, C^{13}-Isotopen-Effekt in den — organischer Verbindungen (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Pseudoisocyanin, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Pulegonoxyd, optische Rotationsdispersion (M. K. Hargreaves). **22**, 321.
Pyren, Fluoreszenzspektrum (H.-H. Perkampus). **24**, 7.
—, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, Reflexionsspektrum an SiO_2 (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 361.
Pyren-Trinitrobenzol, Dissoziationswärme und Reflexionsspektrum der adsorbierten Molekülverbindung — (G. Kortüm und W. Braun). **28**, 362.

Pyridin, Molekülverbindung mit Jod (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, Zuordnung des Schwingungsspektrums durch Molekülmodellrechnung (E. Wachsmann und E. W. Schmid). **27**, 145.
Pyridinkomplexe [$Me^n X_n py_n$], Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
— der Übergangsmetalle, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei — — (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Pyrolyse und Entzündung von Polyvinylalkohol (*PVA*) (B. Kaesche-Krischer und H. J. Heinrich). **23**, 292.

Quantenmechanische Behandlung unelastischer H_2—H-Stöße (S. Grossmann). **29**, 83.
Quarzglas, Exoelektronenemission nach Bestrahlung (J. Kramer). **25**, 295.
Quecksilber, Verdampfungskoeffizient in der Nähe des Gefrierpunktes (K. Neumann und B. Ramolla). **29**, 145.
Quecksilber(II)-chlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Quecksilberelektroden, Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülionen an —. I. (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145. — II. (W. Lorenz und W. Müller). **25**, 161.
Quecksilber—Gallium, Zustandsdiagramm (B. Predel). **24**, 206.
Quecksilbertropfelektrode, Reduktion von Thallium(I) an der — (R. Tamamushi und N. Tanaka). **28**, 158.
Quellung von Cellophan in verschiedenen Lösungsmitteln (H.-G. Elias). **28**, 303.
— von vernetzten Polystyrolsulfonsäureharzen, thermodynamische Funktionen (S. Lapanje und D. Dolar). **21**, 376.

Radikalstruktur der Halbleiteroxyde (A. Krause). **30**, 233. — (G.-M. Schwab). **30**, 238.
Radioaktive Indikatoren als empfindliche Nachweismittel bei strahlenchemischen Untersuchungen im Röntgengebiet (W. Nägele). **27**, 402.
Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 246. — II. Diskussion der Meßergebnisse (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 278. — III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 398. — IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen (K. H. Lieser und A. Fabrikanos). **22**, 406.
Raman-Intensitäten flüssiger Ein- und Mehrkomponenten-Systeme, photometrische Bestimmung. I. Apparatur und Grundlagen der Intensitätsmessung (H. Luther und H. Zill). **26**, 404.
Raman-Spektrum der Äthinylsilane $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$ (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.
— von 1,4-Dioxan (H. H. Kirchner). **29**, 166.
Reaktionen, Untersuchung chemischer — an Festkörperoberflächen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung. I. Dissoziationsreaktionen (J. Kra-

MER). **25**, 289. — II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern (J. KRAMER). **26**, 300.
Reaktionen, Untersuchung des zeitlichen Ablaufs von chemischen — durch kalorimetrische Messungen (F. BECKER und F. SPALINK). **26**, 1.
Reaktionsenthalpie, Beziehungen zwischen Aktivierungsenergie und — (W. KLEINPAUL). **29**, 211.
—. Messung der freien — bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe galvanischer Festkörperketten (H. SCHMALZRIED). **25**, 178.
Reaktionsgeschwindigkeit der Äthylen-Hydrierung an Nickel (G.-M. SCHWAB, W. SCHMATZ und H. NOLLER). **29**, 356.
— der Austauschreaktion von C^{14}—Benzol mit Benzolchromtricarbonyl (W. STROHMEIER und H. MITTNACHT). **29**, 339.
Reaktionskinetische Untersuchungen an Triphenylaminderivaten (H. HARTMANN und W. KLEINPAUL). **25**, 415.
Reaktionsmechanismus und Kinetik der Austauschreaktion von C^{14}—Benzol mit Benzolchromtricarbonyl (W. STROHMEIER und H. MITTNACHT). **29**, 339.
Reaktionsschritte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion (W. LORENZ und G. SALIÉ). **29**, 390.
Reaktionszone von Wasserstoff—Sauerstoff- und Methan—Sauerstoff-Flammen (U. BONNE, TH. GREWER und H. GG. WAGNER). **26**, 93.
Rechenanlagen, elektronische, Molekülmodellrechnungen mit — —. IV. Pyridin und Pyridin-d_5 (E. WACHSMANN und E. W. SCHMID). **27**, 145.
Redoxelektrolyt, Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem — (H. GERISCHER). **26**, 223, 325; **27**, 48.
Redoxreaktion bei der Photosynthese (H. T. WITT und A. MÜLLER). **21**, 17.
Redoxreaktionen an Metallen und Halbleitern. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten (H. GERISCHER). **26**, 223. — II. Metall-Elektroden (H. GERISCHER). **26**, 325. — III. Halbleiterelektroden (H. GERISCHER). **27**, 48.
Reduktion von 1-*n*-Diphenylpolyenen (A. C. ATEN und G. J. HOIJTINK). **21**, 192.
— von Stickoxydul an Gold—Platin-Legierungen (G.-M. SCHWAB und H. KNESER). **22**, 359.
— von Thallium(I) an der Quecksilbertropfelektrode (R. TAMAMUSHI und N. TANAKA). **28**, 158.
—, elektrolytische, von Chromsäure (R. WEINER und C. SCHIELE). **26**, 248.
Reflexionsmessungen an adsorbierten Molekülverbindungen (G. KORTÜM und W. BRAUN). **28**, 362.
Reflexionsmethode, magnetische Resonanzabsorption an Mischkristallen α-Al_2O_3—Cr_2O_3 mit einer Varianten der — (A. KNAPPWOST und W. GUNSSER). **21**, 305.
Reflexionsspektren von komplexen Nickelsalzen (C. FURLANI und G. MORPURGO). **28**, 93.
— von Molekülverbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. BRIEGLEB, J. CZEKALLA und A. HAUSER). **21**, 103.
— der Pyridinkomplexe $[Me^{n+}X_n py_n]$ (E. KÖNIG und H. L. SCHLÄFER). **26**, 371.

Reflexionsspektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 359.
Regelthermometer, optisch gesteuertes (W. Walisch und F. Becker). **29**, 371.
Resonanzabsorption, magnetische, an Mischkristallen α-Al_2O_3—Cr_2O_3 mit einer Varianten der Reflexionsmethode (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 305.
Resorcin, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Resorcincarbonsäure, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
β-Resorcylsäure, vollständige Dissoziation (B. N. Mattoo). **22**, 187.
Rhodamin B, Chemilumineszenz bei Einwirkung von Ozon (D. S. Bersis). **22**, 331; **26**, 359.
Rhodamin S, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Rhodiumchlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
—, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbande (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
Riboflavin, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Ribonuclease, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Röntgenbestrahlung, Untersuchung chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen mit Exoelektronen nach —. I. Dissoziationsreaktionen (J. Kramer). **25**, 289. — II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern (J. Kramer). **26**, 300.
Röntgenographische Bestimmung der Elektronendichteverteilung in Kristallen. VI. Die Elektronenverteilung im Silicium (S. Göttlicher, R. Kuphal, G. Nagorsen und E. Wölfel). **21**, 133.
— Untersuchung der Kationenverteilung in Spinellphasen (H. Schmalzried). **28**, 203.
— — an aufgedampften Nickel- und Kupferfilmen von 100 bis 2000 Å Schichtdicke (R. Suhrmann, G. Wedler, H.-G. Wilke und G. Reusmann). **26**, 85.
Rotations-Diffusionskoeffizienten für nicht kugelsymmetrische Moleküle (R. Memming). **28**, 179.
Rotationsdispersion von Aminosäuren, Peptiden und Proteinen (V. Sasisekharan). **29**, 219.
— von Pulegonoxyd (M. K. Hargreaves). **22**, 321.
— von *l*-Santonin in verschiedenen Lösungsmitteln (A. J. Mukhedkar). **25**, 56.

Säuren, Elektrophorese unvollständig dissoziierter — (E. Proksch). **23**, 433; (**24**, 425).
—, Ionenbildung bei der Ozonisierung von Lösungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und aliphatischen — in alicyclischen Kohlenwasserstoffen (A. Gemant). **22**, 209.
—, thermodynamische Ionisationskonstanten von aromatischen — mit dem Trimethylammonio-Substituenten (A. V. Willi). **26**, 42.
—, thermometrische Titration (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 58.

Safranin T, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Salpetrige Säure, Gleichgewicht mit dem Stickoxydkation in Schwefelsäure—Wasser-Mischungen (F. Seel und R. Winkler). **25**, 217.
Salzsäure, Äquivalentleitfähigkeit (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 45.
—, Einfluß von Wasser auf die Äquivalentleitfähigkeit von — in Methanol (H. Strehlow). **24**, 240.
—, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
—, Standardpotentiale in Gegenwart von Borsäure (H. Sadek und Th. F. Tadros). **22**, 179.
—, Viskosität wäßriger Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
Salzschmelzen, allgemeines Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung mit besonderer Berücksichtigung von — (C. Sinistri). **30**, 349.
l-Santonin, optische Rotation (A. J. Mukhedkar). **25**, 56.
Sauerstoff, Chemisorption an Nickelfilmen (R. Suhrmann, G. Wedler und H. Heyne). **22**, 336. — (G. Wedler). **24**, 73.
—, Einfluß auf den thermischen Zerfall von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
—, Einwirkung auf Eisenfilme bei 273°K (G. Wedler). **27**, 388.
—, Kinetik der thermischen Reaktion zwischen Fluor, Kohlenmonoxyd und — (J. M. Heras, A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 250.
Schallgeschwindigkeit von CCl_4, $SiCl_4$, $TiCl_4$ und $SnCl_4$ (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Schmelzpunktserniedrigung, allgemeines Grenzgesetz für die — mit besonderer Berücksichtigung von Salzschmelzen (C. Sinistri). **30**, 349.
Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81. — II. Theorie der lokalen Schwankungen (A. Münster). **22**, 97. — III. Theorie der kritischen Opaleszenz (A. Münster). **22**, 115.
Schwefel, Reaktion mit Nickel bei höheren Temperaturen (S. Mrowec und H. Rickert). **28**, 422.
—,— mit Silber (H. Rickert). **21**, 432.
Schwefeldioxyd, Geschwindigkeit der Hydratation in wäßriger Lösung (M. Eigen, K. Kustin und G. Maass). **30**, 130.
Schwefelhexafluorid, thermische Zustandsgrößen (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84; (**23**, 449).
Schwefelsäure—Wasser-Mischungen, Bestimmung der Azidität mit der Redoxfunktion $R_0(H)$ (H. Strehlow und H. Wendt). **30**, 141.
—, Gleichgewicht salpetrige Säure—Stickoxydkation in — (F. Seel und R. Winkler). **25**, 217.
—, Oberflächenspannung im Temperaturbereich von 15 bis 25°C (W. Hoffmann und F. W. Seemann). **24**, 300.
Schwefel-Stickstoff-fluorid (*SNF*), Bestimmung der Molekülstruktur mit Elektronenbeugung (F. Rogowski). **27**, 277.
Schwefelung von Kupfer (H. Rickert). **23**, 355. — (J. Mikulski, S. Mrowec, I. Stronski und T. Werber). **22**, 20. — (S. Mrowec). **29**, 47.
— von Nickel (S. Mrowec und H. Rickert). **28**, 422.
— von Silber (H. Rickert). **21**, 432; **23**, 355. — (S. Mrowec). **29**, 47.

Schweflige Säure, Dehydratationsgeschwindigkeit (M. Eigen, K. Kustin und G. Maass). **30**, 130.
Schwerlösliche Elektrolyte, Fällung aus wäßriger Lösung (M. Kahlweit). **25**, 1.
Schwingungsspektren von $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$ (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.
— von Derivaten der Dimethylborsäure (J. Goubeau und J. W. Ewers). **25**, 276.
— von Pyridin und deuteriertem Pyridin, Zuordnung durch Molekülmodellrechnung (E. Wachsmann und E. W. Schmid). **27**, 145.
— von Silico-neopentyl-derivaten (J. Goubeau und E. Heubach). **25**, 271.
Sedimentation und Diffusion in beliebigen fluiden Systemen (R. Haase). **25**, 26.
Sedimentationskonstanten von anionischen Polystyrolen (G. Meyerhoff). **23**, 102.
Selbstdiffusion von radioaktivem Blei in Bleimetasilikatglas (R. Lindner, W. Hassenteufel, Y. Kotera und Hj. Matzke). **23**, 408.
— im System Indium—Thallium, Druckabhängigkeit (K. Wagener). **21**, 153.
Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl (W. Bambynek). **25**, 403.
Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. II. Teil: Versuchsergebnisse (A. Martinengo, H. Gg. Wagner und D. Zunft). **22**, 292.
Sensibilisierungsfarbstoffe, photographische, Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Serum-Albumin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.
Silane $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$, Schwingungsspektren (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.
Silber, Reaktion mit Schwefeldampf (H. Rickert). **21**, 432.
—, Sulfidierung in flüssigem Schwefel (H. Rickert). **23**, 355. — (S. Mrowec). **29**, 47.
Silberbromid, Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit (K. Wagener). **23**, 305.
—, Fehlordnung (H. Schmalzried). **22**, 199.
—, Umsetzung mit Sulfidlösungen (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Papanikolaou). **23**, 29.
Silberchlorid, Fällung aus wäßriger Lösung (M. Kahlweit). **25**, 1.
—, Kinetik der photographischen Entwicklung (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Agathonikou). **28**, 145.
Silberfilme, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
Silberjodid, Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit (K. Wagener). **23**, 305.
—, elektrische Leitfähigkeit (W. Biermann und W. Jost). **25**, 139.
—, Jodaufnahme (K. Wagener). **25**, 135.
—, Thermokraftmessungen (K. Wagener). **21**, 74.
Silberkatalysatoren, Zerfall von Ameisensäure (J. Block und H. Kral). **24**, 66.
Silberkathoden, Stromspannungskurven (H. Schmalzried). **28**, 203.

Silberlegierungen, Wasserstoffüberspannung (K. Gossner, Chr. Löffler und G.-M. Schwab). **28**, 229.
Silbersulfid, Bildung bei der Reaktion zwischen Silberbromid und Sulfidlösungen (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Papanikolaou). **23**, 29.
—, Fehlordnung (E. Rickert). **24**, 418.
Silbersulfidnadeln, Entstehung bei der Reaktion von Silber mit Schwefel (H. Rickert). **21**, 432.
Silicium, röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung (S. Göttlicher, R. Kuphal, G. Nagorsen und E. Wölfel). **21**, 133.
Siliciumdioxyd—Bleioxyd, Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System — mit Hilfe galvanischer Festkörperketten (R. Benz und H. Schmalzried). **29**, 77.
Siliciumdioxyd-Oberflächen, Wasserdampf-Adsorption (H.-P. Boehm und G. Kämpf). **23**, 257.
Siliciumoberflächen, Reproduzierbarkeit der Ätzgrubenbildung auf — (G. Greger). **22**, 313.
Siliciumtetrachlorid, Schallgeschwindigkeit, adiabatische Kompressibilität und Zusatzwerte für binäre Mischphasen (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Siliciumtetrafluorid, Einfluß auf den thermischen Zerfall von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
Silico-neopentyl-derivate, Schwingungsspektren (J. Goubeau und E. Heubach). **25**, 271.
Singulettzustand, Dipolmomentmessungen an einem Donator-Komplex im ersten angeregten — (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 185.
Solubilisierte Systeme, Wärmekapazitäten (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 24, 30.
Solvatationserscheinungen in binären Nichtelektrolytgemischen, thermodynamische Behandlung. 1. Teil: Theoretische Grundlagen (R. Lacmann). **23**, 313. — 2. Teil: Praktische Anwendungen (R. Lacmann). **23**, 324.
Spaltung von tertiären β-Ketolen (J. Barthel und J. E. Dubois). **23**, 37.
Spannungs-Zeit-Kurven, oszillographische, des Stoffsystems Kupfer/wäßrige Lösung bei intermittiert galvanostatischer Belastung (R. W. Ohse). **21**, 406.
Spinellbildung, Verfolgung durch Exoelektronenemission (J. Kramer). **26**, 307.
Spinelle, röntgenographische Untersuchung der Kationenverteilung (H. Schmalzried). **28**, 203.
Spinellphasen, Reaktionsenthalpie bei der Bildung von — aus den Einzeloxyden (H. Schmalzried). **25**, 178.
Spontane Magnetisierung von kollektivparamagnetischen kugel- und plattenförmigen Bereichen im Ångström-Gebiet, Temperaturfunktion (A. Knappwost, A. Illenberger und L. J. Nunez). **23**, 145.
— — von kollektivparamagnetischen Teilchen und dünnen Schichten (A. Knappwost und G. Rust). **21**, 163.
Stabilität der Chelate von Benzoltricarbonsäuren mit zweiwertigen Metallen (M. Yasuda). **27**, 333.

Stabilität der Komplexe von 8-substituierten Chinolinderivaten mit zweiwertigen Metallen (M. Yasuda). **29**, 377.
Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)- und Nickel(II)-Biuret-Chelate (M. Kato). **23**, 375.
Standardpotentiale in wäßriger Salzsäure in Gegenwart von Borsäure (H. Sadek und Th. F. Tadros). **22**, 179.
Stavermann-Effekt, Lösungsmitteleinfluß (H.-G. Elias). **28**, 303.
Stickoxydkation, Gleichgewicht mit salpetriger Säure in Schwefelsäure—Wasser-Mischungen (F. Seel und R. Winkler). **25**, 217.
Stickoxydul siehe Distickstoffmonoxyd.
Stickstoff, Adsorption an Bleiglanz (G. Sandstede). **29**, 99.
—, Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter dem Druck von — (J. Gielessen und W. Schmatz). **27**, 157.
Stickstoffdioxyd, Umsetzung mit Dichlormonoxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat, Kinetik (H. Martin, W. Meise und E. Engelmann). **24**, 285.
Stickstoff-Sauerstoff, Verdampfungsgleichgewichte im System — bei 77,50 °K (G. Wilhelm und G. Schneider). **29**, 43.
Stilben, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Pikrinsäure (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 99.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 337.
—, polarographische Reduktion (A. C. Aten und G. J. Hoijtink). **21**, 192.
Stöße, unelastische, zwischen H_2-Molekülen und H-Atomen (S. Grossmann). **28**, 344.
Strahlenchemische *cis* ⇌ *trans*-Umlagerung durch Energieübertragung (D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten). **29**, 281.
Strahlenchemische Untersuchungen, radioaktive Indikatoren als empfindliche Nachweismittel bei — — im Röntgengebiet (W. Nägele). **27**, 402.
Stromdichte-Kathodenpotential-Kurven bei der elektrolytischen Reduktion von Chromsäure (R. Weiner und C. Schiele). **26**, 248.
Stromspannungskurve, anodische, von Aluminium in $NaCl$- und Na_2SO_4-Lösung (H. Kaesche). **26**, 138.
Stromspannungskurven von Silberkathoden (H. Schmalzried). **28**, 203.
Struktur des hydratisierten Hydroniumions (Th. Ackermann). **27**, 270.
— des Kohlenstoffs (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 27.
— von photochemisch dargestellten Derivaten der Metallhexacarbonyle (W. Strohmeier und W. Langhäuser). **28**, 268.
—, molekulare, des eindimensionalen Kristalls (L. Saroléa und A. Münster). **28**, 7.
Strukturvarianten von Kationen-Austauscherharzen vom Sulfonsäuretyp und ihr Einfluß auf die Eigenschaften (O. D. Bonner und R. R. Pruett). **25**, 75.

Strukturuntersuchungen der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen (A. Kreutzberger). **24**, 368.
Styrol, Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114.
Substituentenwirkung der NH_3^+-Gruppe auf die Ionisationskonstante einer aromatischen Base (A. V. Willi). **27**, 233.
Substitutionsreaktion $PtCl_6^{2-} + Br^-$ (R. Dreyer). **29**, 347.
Sulfidierung siehe Schwefelung.
Sulfidlösungen, Reaktion mit Silberbromid (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Papanikolaou). **23**, 29.
Sulfurylchlorid, thermischer Zerfall (P. Huhn, T. Bérces und Z. G. Szabó). **23**, 70.
Szwarc-Polymere, Molekulargewichtsverteilungen (R. V. Figini und G. V. Schulz). **23**, 233.
Szwarc-Polystyrole, Viskositätszahl, Molekulargewicht und Einheitlichkeit (G. Meyerhoff). **23**, 100.

Tannin, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Tantalhydrid, Protonenresonanz (W. Spalthoff). **29**, 258.
Tautomerie von Hydroxyacridinen (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
Teilchengröße, Einfluß auf die Viskosität disperser Systeme (E. S. Rajagopal). **23**, 342.
Temperatur, osmotische (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270, 290.
Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie (W. Kleinpaul). **29**, 207.
— von Kationen-Austausch-Gleichgewichten (O. D. Bonner, G. Dickel und H. Brümmer). **25**, 81.
— des 2. osmotischen Virialkoeffizienten (A_2) von Polymethylmethacrylatlösungen (R. Kirste und G. V. Schulz). **27**, 301.
— der Protolyse von *n*-Butyl- und Phenyl-dihydroxyboran (G. N. Chremos und H. K. Zimmerman). **28**, 1.
— der Substitutionsreaktion $PtCl_6^{2-} + Br^-$ (R. Dreyer). **29**, 347.
— der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. IV. Mitteilung: *HCl*-, *NaOH*-, $N(CH_3)_4J$- und $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
— der Zerfallsgeschwindigkeit von Alkansulfochloriden (G. Geiseler und H. Reinhardt). **28**, 24. — (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung kollektivparamagnetischer kugel- und plattenförmiger Bereiche im Ångström-Gebiet (A. Knappwost, A. Illenberger und L. J. Nunez). **23**, 145.
Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands von Palladium, Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt (T. B. Flanagan und F. A. Lewis). **27**, 108.
— des thermischen Zerfalls von Perchlorylfluorid (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 177.
Temperaturregelung, kontinuierliche, mit Hilfe eines optisch gesteuerten Regelthermometers (W. Walisch und F. Becker). **29**, 371.
Temperaturverlauf in Flammen (U. Bonne, Th. Grewer und H. Gg. Wagner). **26**, 93.

Temperatur-Zeit-Kurve, kalorimetrische Ermittelung (F. Becker und F. Spalink). **26**, 1.
Tetraäthylammoniumchlorid, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
—, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Tetraäthylammoniumjodid, Viskosität wäßriger Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
Tetraalkylammonium-Nickel(II)-Komplexe, Absorptionsspektren (C. Furlani und G. Morpurgo). **28**, 93.
Tetrabromfluorescein, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Tetracen, Fluoreszenzspektrum (H.-H. Perkampus). **24**, 5.
—, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Tetrachlorfluorescein, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
—, photochemisches Verhalten (V. Zanker und W. Peter). **26**, 159.
Tetrachloride, Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus — (Verhalten binärer flüssiger Mischphasen, II) (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Tetrachlorkohlenstoff, Schallgeschwindigkeit, adiabatische Kompressibilität und Zusatzwerte für binäre Mischphasen (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Dipolmoment des ersten angeregten Singulettzustandes der Molekülverbindung aus — und Hexamethylbenzol (J. Czekalla und K.-O. Meyer). **27**, 185.
Tetracyanäthylen, Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Tetraedrische Nickel(II)-Komplexe, Absorptionsspektren (C. Furlani und G. Morpurgo). **28**, 93.
Tetrafluoräthylen, Kinetik der durch Bis-(monofluorcarbonyl)-peroxyd induzierten Polymerisation von gasförmigem — (A. J. Arvía, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **28**, 393.
—, photochemische Reaktion mit Chlor (E. Castellano, N. R. Bergamin und H. J. Schumacher). **27**, 112.
Tetrajodfluorescein, Lumineszenzquantenausbeute (V. Zanker und H. Rammensee). **26**, 168.
Tetramethyläthylen, Molekülverbindung mit Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
Tetramethylammoniumchlorid, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Tetramethylammoniumjodid, Viskosität wäßriger Lösungen (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
Tetraphenylarsonium-Nickel(II)-Komplexe, Absorptionsspektren (C. Furlani und G. Morpurgo). **28**, 93.
Tetrapropylammoniumchlorid, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.

Tetrapropylammoniumchlorid, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Thallium. Potentialabhängigkeit und Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+-Reaktion (G. Salié und W. Lorenz). **29**, 408.
Thallium(I), Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode (R. Tamamushi und N. Tanaka). **28**, 158.
Thallium—Blei, Mischungswärmen in dem System — (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.
Thallium(III)-chlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Thallium—Indium, Druckabhängigkeit des *Kirkendall*-Effektes im System — (D. Heitkamp). **21**, 82.
—, — der Selbstdiffusion (K. Wagener). **21**, 153.
—, Mischungswärmen im System — (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.
Thallium(III)-sulfat, Reduktion in schwefelsaurer Lösung unter Einwirkung ionisierender Strahlung (W. Nägele). **27**, 402.
Thallium—Wismut, Mischungswärmen im System — (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.
Thallium—Zinn, Mischungswärmen in dem System — (F. E. Wittig und P. Scheidt). **28**, 120.
Thermisch gesteuerte Gegenstromzentrifugen mit axialem und radialem Temperaturgradienten (W. Bulang, W. Groth und E. Nann). **25**, 283.
Thermische Akkommodation von Gasmolekeln an festen Oberflächen und Bestimmung von Verdampfungsgeschwindigkeiten (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
— Ausdehnung von Ionenkristallen (S. K. Joshi und S. S. Mitra). **29**, 95.
— Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750 °C und 2000 Atm. (E. U. Franck und K. Tödheide). **22**, 232.
— Zersetzung von Oxalylchlorid, Kinetik (Z. G. Szabó, D. Király und I. Bárdi). **27**, 127.
— Zustandsgrößen von Schwefelhexafluorid (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84; (**23**, 449).
Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Vanadium (W. J. James und M. E. Straumanis). **29**, 134.
Thermisches Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion Methylnitrit ⇌ Nitromethan (G. Geiseler und M. Rätzsch). **26**, 131. — (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 256.
Thermochromie von α-Al_2O_3—Cr_2O_3-Mischkristallen (A. Knappwost und W. Gunsser). **21**, 324.
Thermodiffusion von Hochpolymeren. I. Konstruktion einer konvektionsfreien Zelle und Methodik der Versuchsauswertung (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 17. — II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und *Ludwig-Soret*-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 35.
Thermodynamische Funktion der Quellung von vernetzten Polystyrolsulfonsäureharzen. II. (S. Lapanje und D. Dolar). **21**, 376.
Thermoelemente, elektrolytische (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 42.

Thermoketten, Untersuchungen an —. IV. Messungen (R. Haase und H. Schönert). **25**, 193. — V. Elektrolytische Thermoelemente (R. Haase und P.-F. Sauermann). **27**, 42. — VI. Auswertung der Messungen (R. Haase, K. Hoch und H. Schönert). **27**, 421.
Thermokraft von Wismuttellurid (K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger). **26**, 145.
Thermokraftmessungen am Silberjodid (K. Wagener). **21**, 74.
Thermometrische Titration. Untersuchungen über die Grundlagen (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 58.
Thermodynamik der Dolomitbildung. II. (F. Halla). **21**, 349. — III. Die Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (F. Halla). **22**, 133. — IV. Bestimmung von ΔF_1° bei Anwesenheit zusätzlicher Bodenkörper (F. Halla). **25**, 267.
— der Gasadsorption (G. Sandstede). **25**, 375.
— der Grenzflächen (G. Sandstede). **25**, 360.
— von Polymerlösungen (G. V. Schulz, H. Inagaki und R. Kirste). **24**, 390.
— von Polystyrollösungen, kalorimetrische Messungen (G. V. Schulz und A. Horbach). **22**, 377.
Thermodynamische Aciditätskonstanten von *m*- und *p*-Diammoniobenzol (A. V. Willi). **27**, 233.
— Aktivität in Magnesium-Blei-Schmelzen (A. Knappwost). **21**, 358.
— Aktivitäten des Wismuts in flüssigen Gallium—Wismut-Legierungen (B. Predel). **24**, 206.
— Behandlung der Assoziations- und Solvatationserscheinungen in binären Nichtelektrolytgemischen. 1. Teil: Theoretische Grundlagen (R. Lacmann). **23**, 313. — 2. Teil: Praktische Anwendungen (R. Lacmann). **23**, 324.
— — der Ionenaustauschergleichgewichte nach dem *Gibbs-Donnan-Guggenheim*schen Membranmodell (G. Dickel). **25**, 233.
— Betrachtung zur BET-Theorie und zur *Polanyi*-Theorie der Gasadsorption (G. Sandstede). **29**, 120.
— Eigenschaften von festen Lösungen (A. Münster und K. Sagel). **22**, 81.
— — des festen Systems Aluminium—Zink (H. Corsepius und A. Münster). **22**, 1.
— Ionisationskonstanten von aromatischen Säuren mit dem Trimethylammonio-Substituenten (A. V. Willi). **26**, 42.
— Untersuchung kolloidaler Elektrolytlösungen. I. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme, Theoretisches (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 24. — II. Wärmekapazitäten solubilisierter Systeme, Experimentelles (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 30. — III. Ultrafiltrationsversuche (E. Hutchinson). **21**, 38.
Thermodynamisches Verhalten des flüssigen Systems *Ar—Kr* (H. Schmidt). **24**, 265.
— — von Kunstharz-Kationen-Austauschern bei der Wasseraufnahme (G. Dikkel und J. W. Hartmann). **23**, 1.
Thermoosmose in Flüssigkeiten. I. Grundlagen (R. Haase). **21**, 244. — II. Messungen (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270.

Thermoosmotische Druckdifferenz (R. Haase). **21**, 244. — (R. Haase und C. Steinert). **21**, 270, 285.
Thiazolpurpur, elektrische Leitfähigkeit und Photoleitfähigkeit (R. Matejec). **24**, 24.
Thionin, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Thoriumhydrid, Protonenresonanz (W. Spalthoff). **29**, 258.
Thymol-indophenol, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren der Monohydroxyacridine; ein Beitrag zu deren Tautomerie und zum Bindungsproblem des Acridons und 9-Aminoacridins (V. Zanker und A. Wittwer). **24**, 183.
Tieftemperaturspektren von Mono- und Diaminoacridinen (A. Wittwer und V. Zanker). **22**, 417.
Titancarbid, Oxydation (E. Nikolaiski). **24**, 405.
Titandiborid, Oxydation (A. Münster und G. Schlamp). **25**, 116.
Titanhydrid, Protonenresonanz (W. Spalthoff). **29**, 258.
Titantetrachlorid, Schallgeschwindigkeit, adiabatische Kompressibilität und Zusatzwerte für binäre Mischphasen (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Titration, thermometrische, Untersuchungen über die Grundlagen (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 58.
Toluol, Absorptionsspektrum (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 213.
—, Diffusionskoeffizienten und *Ludwig-Soret*-Koeffizienten von Polystyrol in — (K. Nachtigall und G. Meyerhoff). **30**, 35.
—, Inhibierung des Zerfalls der Propansulfochloride (G. Geiseler und H. Reinhardt). **28**, 31.
—, Messung der Wirkungsquerschnitte von — gegen langsame Elektronen (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 201.
—, Molekülverbindungen mit Jod, Tetracyanäthylen und Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.
—, Verdampfungsgleichgewichte in Gemischen aus —, Methylcyclohexan und Anilin (G. Schneider). **27**, 171.
—, Verschiebung der Protonenresonanz durch C^{13} (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Toluol—Anilin-Gemische, Verdampfungsgleichgewichte (G. Schneider). **24**, 165.
Toluylenblau, Redoxpotential (H. T. Witt und A. Müller). **21**, 13.
Trägheitsradius von Polymethylmethacrylatlösungen (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 178.
Trennfaktoren der *H/D*-Austauschreaktion zwischen Wasser und Äthandithiol-1,2 (R. Haul und D. Blennemann). **23**, 300.
Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen. II. Unsymmetrischer Trennprozeß (W. Bulang, W. Groth, I. Jordan, W. Kolbe, E. Nann und K. H. Welge). **24**, 249.
Triäthylamin, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
—, Löschung der Perylen-Fluoreszenz (H. Leonhardt und A. Weller). **29**, 277.

Triäthylammoniumchlorid, Adsorptionsisotherme an Quecksilberelektroden (W. Lorenz, F. Möckel und W. Müller). **25**, 145.
Trifluorchloräthylen, photochemische Reaktion mit Chlor (E. Castellano, N. R. Bergamin und H. J. Schumacher). **27**, 112.
Trifluoressigsäure-Perfluormethylcyclohexan, chemische Verschiebung der magnetischen Protonenresonanz im System — (E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer). **29**, 397.
Trimellitsäure, Chelate mit Kupfer und Nickel (M. Yasuda). **27**, 333.
Trimethyläthinylsilan, Infrarot- und *Raman*-Spektrum (H. Buchert und W. Zeil). **29**, 317.
Trimethylammonio-anilinium-dichloride, Herstellung (A. V. Willi). **26**, 53, 54.
Trimethylammonio-Substituent, thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit dem — (A. V. Willi). **26**, 42.
2,2,4-Trimethylpentan—Wasserstoff, Phasengleichgewicht bei höheren Drucken und Temperaturen (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
Trinitrobenzol, Molekülverbindungen mit aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und A. Hauser). **21**, 114. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 337.
—, Reflexionsspektrum an SiO_2 (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 362.
—, — der Molekülverbindung mit 1-Brom-2-naphthylamin (G. Briegleb und H. Delle). **24**, 365.
—, Wechselwirkung zwischen — und Piperidin in Acetonitril (G. Briegleb, W. Liptay und M. Cantner). **26**, 55.
Trioxybenzole, Chemilumineszenz durch Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Triphenylaminderivate, reaktionskinetische Untersuchungen (H. Hartmann und W. Kleinpaul). **25**, 415.
Triphenylen, Molekülverbindung mit Chloranil (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37. — (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
—, — mit Tetracyanäthylen (G. Briegleb, J. Czekalla und G. Reuss). **30**, 316, 333.
Triplettzustände von Chlorophyll und Phaeophytin in Pyridin und in Wasser (G. Zieger und H. T. Witt). **28**, 273.
π-π^*-Triplettzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 25.
Trübungsmessungen bei der Ausscheidung von Bromoform aus wäßriger Lösung (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 98.
Tyrosin, Rotationsdispersion (V. Sasisekharan). **29**, 219.

Übergangsmetalle, Berechnung der Normalfrequenzen von Komplexverbindungen der — (H. Hartmann und E. König). **30**, 215.
—, Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der — (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.
—, Matrixelemente des Ligandenfeldpotentials in Komplexverbindungen der — (H. Hartmann und E. König). **28**, 425.
Überkritische Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser, thermische Eigenschaften (E. U. Franck und K. Tödheide). **22**, 232.

Übersättigung, kritische, von wäßrigen Elektrolytlösungen (M. Kahlweit). **28**, 245.

Überschallströmung, Untersuchung der Kondensation von Luft in — (W. Jost, P. Nitsch und H. Gg. Wagner). **21**, 125.

Ultrafiltration von Alkylsulfatlösungen durch Nitrozellulosemembrane (E. Hutchinson). **21**, 38.

Ultrarot siehe Infrarot.

Ultraschallabsorption durch Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichte in verdünnten Lösungen, Theorie (W. Maier, K.-H. Krebs und J. Stange). **23**, 210.

—, Untersuchungen zur Kinetik der Assoziation von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol mittels — (W. Maier, L. Borucki, B. Dischler, P. Manogg und H. Rieseberg). **26**, 27.

Ultraviolett, Lichtabsorption von Indium(III)-oxyd im nahen — (H. Hartmann und H. Müller). **27**, 143.

Ultraviolett-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. III. Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle (H. L. Schläfer und E. König). **30**, 145.

Ultraviolett-absorptionsspektroskopische Messungen über die Elektronenstruktur von Karbonsäuredimeren und über die Natur der Wasserstoff-Brückenbindung (E. Lippert und D. Oechssler). **29**, 403.

Ultraviolettspektren von Essigsäurederivaten, Nitrilen, Cyanhydrinen und Cyanamiden (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.

Ultraviolettspektrographie des C≡N-Chromophors (J. Schurz, H. Zah und A. Ullrich). **21**, 185.

Umfällungsreaktionen, mikroskopische Beobachtung. IV. Die Reaktion zwischen Silberbromid und Sulfidlösungen (G.-M. Schwab, Th. Skulikidis und E. Papanikolaou). **23**, 29. — V. Kinetik der photographischen Entwicklung von Silberchlorid (G.-M. Schwab, Th. Skulikides und E. Agathonikou). **28**, 145.

cis $\rightleftharpoons$ *trans*-Umlagerung, strahlenchemische, durch Energieübertragung (D. Schulte-Frohlinde und H. Güsten). **29**, 281.

Umlagerungsreaktion Methylnitrit $\rightleftharpoons$ Nitromethan, thermisches Gleichgewicht (G. Geiseler und M. Rätzsch). **26**, 131. — (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 256.

Umwandlungswärme von Ammoniumchlorid (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 67.

— für den Übergang von hexagonalem Kupfer(I)-sulfid in kubisches (V. Wehefritz). **26**, 351.

Undecadien-2,4-säure-1, Infrarotdichroismus und nematischer Ordnungsgrad (W. Maier und K. Markau). **28**, 190.

Unelastische Stöße zwischen H_2-Molekülen und H-Atomen (S. Grossmann). **28**, 344; **29**, 83.

Uranhydrid, Protonenresonanz (W. Spalthoff). **29**, 258.

Uranylchlorid, Äquivalentleitfähigkeit in Wasser—Äthanol-Gemischen (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 63.

Uranylchlorid, Dissoziationskonstante in Wasser—Äthanol-Gemischen (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 77.
Uranyl-phenolatkomplexe, Absorption (M. N. Rao und Bh. S. V. R. Rao). **21**, 388.
Urotropin, Verdampfungskoeffizient (K. A. Becker, R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 372.

Vakuumultraviolett, intensitätsstarke Lichtquellen für — (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 212.
Vanadium, Gitterparameter und thermischer Ausdehnungskoeffizient (W. J. James und M. E. Straumanis). **29**, 134.
Verbindungen, organische, C^{13}-Isotopen-Effekt in den Protonen-Resonanzspektren von — — (H. Dreeskamp und E. Sackmann). **27**, 136.
Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, Einfluß von Peroxyden (K. C. Salooja). **24**, 337.
Verbrennungsdetektor für Gaschromatographie (S. Behrendt). **30**, 357.
Verbrennungswärme von gasförmigem Methylnitrit (G. Geiseler und W. Thierfelder). **29**, 248.
Verdampfungsenthalpie von Äthylenoxyd-Gemischen mit Phenol und Monophenyl-glykoläther (B. Wojtech und F. Patat). **25**, 45.
Verdampfungsgeschwindigkeit, Bestimmung durch Wärmeleitmessungen (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357. — (K. A. Becker, R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 372.
Verdampfungsgleichgewichte in Kohlenwasserstoff—Anilin-Systemen (G. Schneider). **24**, 165.
— im System Methylcyclohexan—Toluol—Anilin (G. Schneider). **27**, 171.
— im System Stickstoff—Sauerstoff bei 77,50 °K (G. Wilhelm und G. Schneider). **29**, 43.
Verdampfungskoeffizient, Bestimmung mit Hilfe von Wärmeleitungsmessungen am Beispiel des Urotropins (K. A. Becker, R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 372.
— des flüssigen und festen Quecksilbers in der Nähe des Gefrierpunktes (K. Neumann und B. Ramolla). **29**, 145.
Verdampfungswärme von Ammoniumchlorid (H. Wagner und K. Neumann). **28**, 67.
Verdünnungswärme von Polystyrol (G. V. Schulz und A. Horbach). **22**, 377.
Vergasung der Kohle (K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze). **22**, 23.
Verlust, dielektrischer, von Glycerin (A. R. Tourky, H. A. Rizk und I. M. Elanwar). **30**, 116.
Verschiebung, chemische, der magnetischen Protonenresonanz im System Trifluoressigsäure—Perfluormethylcyclohexan (E. Lippert, D. Oechssler und H. Feldbauer). **29**, 397.
Verseifung von Methylacetat (G. Dickel und J. W. Hartmann). **23**, 13.
Verteilungsgesetz kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung (M. Kyrš und Z. Starčuk). **25**, 348. — (N. Riehl, R. Sizmann und P. Hidalgo S. J.). **25**, 351.
Vibrationen des eben-symmetrischen XY_4Z_4-Moleküls (S. S. Mitra und S. K. Joshi). **26**, 214.

Vibrationsamplituden in einigen Methylhalogeniden (S. J. Cyvin). **23**, 402.
Vibrationsenergie ebener $M(XY)_4$-Moleküle. I. Theoretische Diskussion (C. W. F. T. Pistorius). **23**, 197. — II. Kraftkonstanten von $Pt(CN)_4^=$, $Pd(CN)_4^=$ und $Ni(CN)_4^=$ (C. W. F. T. Pistorius). **23**, 206.
Vibrationsproblem des ebenen X_2Y_2Z-Moleküls (S. S. Mitra). **23**, 190.
Vierstufenmechanismus der Kettenreaktionen. V. Diskussion des *Bodenstein*schen Prinzips im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus (P. Huhn). **26**, 289.
Virialkoeffizient, zweiter osmotischer, von Polymethylmethacrylatlösungen (R. Kirste und G. V. Schulz). **27**, 301. — (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 192.
Viskoses Fließen in Magnesium—Blei-Schmelzen, Aktivierungsenergie (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 139.
Viskosität von dispersen Systemen, Einfluß von Teilchengröße und Oberflächengleitung (E. S. Rajagopal). **23**, 342.
— von flüssigem Blei (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 145.
— von Magnesium—Blei-Schmelzen (A. Knappwost und G. Hörz). **22**, 148.
— von Polyäthylenglykol (H.-G. Elias). **28**, 303.
— siehe auch Zähigkeit.
Viskositätszahl, Molekulargewicht und Einheitlichkeit anionischer Polystyrole nach *Szwarc* (G. Meyerhoff). **23**, 100.
— von Polymethylmethacrylatlösungen (G. V. Schulz und R. Kirste). **30**, 178.

Wachstumsgeschwindigkeit von Kaliumperchlorat-Kristallen (G. Tappe und M. Kahlweit). **30**, 90.
Wärmekapazitäten von solubilisierten Systemen (E. Hutchinson und L. G. Bailey). **21**, 24, 30.
Wärmeleitfähigkeit der Ammoniumhalogenide im Bereich ihrer II/III-Umwandlungen (K. Apel und C. v. Simson). **25**, 393.
Wärmeleitungsmessungen, Bestimmung des Verdampfungskoeffizienten α mit Hilfe von — am Beispiel des Urotropins (K. A. Becker, R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 372.
— in verdünnten Gasen (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
Wasser, Einfluß auf die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol (H. Strehlow). **24**, 240.
—, Infrarotspektrum (Th. Ackermann). **27**, 253.
—, thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und — bis zu 750 °C und 2000 Atm. (E. U. Franck und K. Tödheide). **22**, 232.
—, Trennfaktoren der H/D-Austauschreaktion zwischen — und Äthandithiol-1,2 (R. Haul und D. Blennemann). **23**, 300.
Wasseradsorptions-Isothermen von Kunstharz-Ionenaustauschern (G. Dickel und J. W. Hartmann). **23**, 1.
Wasser—Äthanol-Gemische, Äquivalentleitfähigkeit von Perchlorsäure in — (N. Goldenberg und E. S. Amis). **30**, 65.
—, — von Uranylchlorid in — (N. Goldenberg und E. S. Amis). **22**, 63.

Wasseraufnahme von Kationen-Austauscherharzen vom Sulfonsäuretyp (O. D. Bonner und R. R. Pruett). **25**, 75.
— von Kunstharz-Kationen-Austauschern, thermodynamisches Verhalten (G. Dickel und J. W. Hartmann). **23**, 1.
Wasserdampf-Adsorption an Siliciumdioxyd-Oberflächen (H.-P. Boehm und G. Kämpf). **23**, 257.
Wasser-Dioxan-Gemische, Austausch der Natriumisotope im Natriumchlorid in — (H. Ohtaki). **27**, 209.
Wasserstoff, Adsorption an Metallen (N. N. Kavtaradze). **28**, 376. — (W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo). **25**, 69.
—, Infrarotspektrum von an Platin adsorbiertem — (W. A. Pliskin und R. P. Eischens). **24**, 11.
—, Löslichkeit in *n*-Heptan, Methylcyclohexan und 2,2,4-Trimethylpentan (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
—, quantenmechanische Behandlung unelastischer H_2—H-Stöße (S. Grossmann). **29**, 83.
—, Reaktion mit Stickoxydul an Gold—Platin-Legierungen (G.-M. Schwab und H. Kneser). **22**, 359.
—, Spektrum (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 219.
Wasserstoff-Atome, Wechselwirkung und unelastische Stöße zwischen Wasserstoff-Molekülen und — (S. Grossmann). **28**, 344.
Wasserstoff-Austausch in wäßrigen Lösungen von Citronensäure, β-Methylglutarsäure, β,β-Dimethylglutarsäure und α-Methylglutarsäure (L. D. C. Bok, O. A. Swanepoel und D. H. Meiring). **23**, 348.
— in wäßrigen Lösungen von β,β-Methyläthyl-glutarsäure (L. D. C. Bok und D. H. Meiring). **30**, 168.
Wasserstoff-Brückenbindung (E. Lippert und D. Oechssler). **29**, 403.
Wasserstoff-Deuterium-Austausch an Nickel (G.-M. Schwab und E. Killmann). **24**, 119.
— an Nickel-di-cyclopentadienyl (P. Jíru und K. Kuchynka). **25**, 286.
— zwischen Wasser und Äthandithiol-1,2, Trennfaktoren (R. Haul und D. Blennemann). **23**, 300.
Wasserstoff-Diffusionsanode mit Palladium-Membran (A. Küssner und E. Wicke). **24**, 152.
Wasserstoff-Gehalt, Beziehungen zwischen elektrischem Widerstand und — von Palladium (T. B. Flanagan und F. A. Lewis). **27**, 104.
Wasserstoff—*n*-Heptan, —Methylcyclohexan und —2,2,4-Trimethylpentan, Phasengleichgewicht in den Systemen — — — bei höheren Drucken und Temperaturen (S. Peter und K. Reinhartz). **24**, 103.
Wasserstoff—Neon-Gemisch, Spektrum (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 219.
Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen, Messungen in der Reaktionszone von — (U. Bonne, Th. Grewer und H. Gg. Wagner). **26**, 93.
Wasserstoffüberspannung an Legierungselektroden (K. Gossner, Chr. Löffler und G.-M. Schwab). **28**, 229.
p-Wasserstoffumwandlung an Nickel und Nickellegierungen (G.-M. Schwab und A. Kaiser). **22**, 220.

Wechselwirkung und unelastische Stöße zwischen H_2-Molekülen und H-Atomen (S. Grossmann). **28**, 344.
Weissenberg-Effekt, Experimente zur Frage der Existenz (S. Peter und W. Noetzel). **21**, 422.
Widerstand, elektrischer, von aufgedampften Metallfilmen, Änderung durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
—, —, — —, Beeinflussung durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.
—, —, von Palladium, Abhängigkeit vom Wasserstoff-Gehalt (T. B. Flanagan und F. A. Lewis). **27**, 104.
Widerstandsänderung bei der Chemisorption von Gasen an dünnen Metallschichten (W. M. H. Sachtler und G. J. H. Dorgelo). **25**, 69.
Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame Elektronen (H. Hartmann, R. Volpers und R. Euterneck). **30**, 201.
Wismut, thermodynamische Aktivitäten in flüssigen Gallium—Wismut-Legierungen (B. Predel). **24**, 206.
Wismut—Gallium, Zustandsdiagramm (B. Predel). **24**, 206.
Wismut—Indium, Mischungswärmen im System — (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.
Wismuttellurid, Untersuchungen an kupferdotiertem — (K. Weiss, P. Fielding und F. A. Kröger). **26**, 145.
Wismut—Thallium, Mischungswärmen im System — (F. E. Wittig und E. Müller). **21**, 47.
Wolfram, Akkommodation von Neon an — (R. A. Niesler und I. N. Stranski). **27**, 357.
—, Reaktion mit Ameisensäuredampf (W. J. M. Rootsaert und W. M. H. Sachtler). **26**, 16.
Wolframcarbonyle, Absorptionsspektren (W. Strohmeier und Kl. Gerlach). **27**, 439.
—, Dipolmomente und Struktur (W. Strohmeier und W. Langhäuser). **28**, 268.
Wolframhexacarbonyl, Darstellung von C^{14}-markiertem — durch photochemisch induzierte Austauschreaktion (W. Strohmeier und R. Müller). **28**, 112.

Xanthenfarbstoffe als Sensibilisatoren der Chemilumineszenz bei der Oxydation von Polyphenolen mit Ozon (D. S. Bersis). **26**, 359.
Xenon—Neon-Gemisch, Spektrum (F. J. Comes und E. W. Schlag). **21**, 218.
Xylole, Molekülverbindungen mit Chloranil, Jod, Tetracyanäthylen und Trinitrobenzol (G. Briegleb und J. Czekalla). **24**, 37.

Zähigkeit, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der — wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. IV. Mitteilung: *HCl*-, *NaOH*-, $N(CH_3)_4J$- und $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen. (E. Hückel und H. Schaaf). **21**, 326.
—, mittlere, der stellungsisomeren n-Octanon-oxime (G. Geiseler und J. Fruwert). **26**, 122.

Zellstruktur, Zusammenhang zwischen —, Energiewanderung und Chlorophyllreaktion. Die $\pi-\pi^*$-Triplettzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen. VI. Mitteilung (R. Moraw und H. T. Witt). **29**, 25.
Zentrifugalketten, EMK (H. Schönert). **30**, 52.
Zerfall, thermischer, der Alkansulfohalogenide. I. Thermische Zersetzung der isomeren Propansulfochloride (G. Geiseler und H. Reinhardt). **28**, 24. — II. Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfochloride (G. Geiseler und R. Kuschmiers). **28**, 33.
— von Ameisensäure, Wirkung elektrischer Felder auf den katalytischen — — (J. Block und H. Kral). **24**, 66.
—, von 1-Chlorbutan, Kinetik (H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck). **28**, 85.
— von 2-Chlorbutan in der Gasphase, Kinetik (H. Heydtmann und R. Rinck). **30**, 250.
— von Chlorylfluorid ($FClO_2$), Kinetik (M. J. Heras, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher). **22**, 161.
—, von 1,1-Dichloräthan, Kinetik (H. Hartmann, H. Heydtmann und G. Rinck). **28**, 71.
—, von Nitroxychlorid NO_3Cl (L. F. R. Cafferata, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **29**, 188.
— von Perchlorylfluorid, Kinetik (R. Gatti, J. E. Sicre und H. J. Schumacher). **23**, 164.
— von Sulfurylchlorid (P. Huhn, T. Bérces und Z. G. Szabó). **23**, 70.
Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxyden (P. Mars). **22**, 309.
— — — an Nickeloxyd (Z. G. Szabó, F. Solymosi und I. Batta). **23**, 56.
— — — an Silberlegierungen (K. Gossner, Chr. Löffler und G.-M. Schwab). **28**, 243.
— von Bromalhydrat und Chloralhydrat (R. Reich und M. Kahlweit). **27**, 80.
— von Oxalylchlorid (Z. G. Szabó, D. Kirláy und I. Bárdi). **27**, 127.
— von Polyvinylalkohol (B. Kaesche-Krischer und H. J. Heinrich). **23**, 292.
Zink-acetatkomplex, Dissoziationskonstante (A. K. Rai und R. C. Mehrotra). **29**, 237.
Zink—Aluminium, Atomanordnung des festen Systems — (A. Münster und K. Sagel). **24**, 217.
—, thermodynamische Eigenschaften des festen Systems — (H. Corsepius und A. Münster). **22**, 1.
Zinkamalgamelektrode, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an der — (W. Müller und W. Lorenz). **27**, 23.
Zinkchlorid-Pyridinkomplex, Absorptions- und Reflexionsspektren (E. König und H. L. Schläfer). **26**, 371.
Zinkfilme, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter — durch Adsorption von Benzol bei 90°K (R. Suhrmann, G. Krüger und G. Wedler). **30**, 1.
—, Beeinflussung des Elektronen-Austrittspotentials und elektrischen Widerstands von aufgedampften — durch Adsorption von Kohlenmonoxyd bei 90°K und 293°K (R. Suhrmann, H. Ober und G. Wedler). **29**, 305.

Zink-Ionen, Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode (R. Tamamushi und N. Tanaka). **21**, 89.
Zink-Komplexe von 8-substituiertem Chinolinderivaten (M. Yasuda). **29**, 377.
Zink—Kupfer-Legierung, Schwefelung in flüssigem Schwefel (S. Mrowec). **29**, 47.
Zinkoxyd, Exoelektronenemission nach Röntgenbestrahlung (J. Kramer). **25**, 299.
Zinntetrachlorid, Schallgeschwindigkeit, adiabatische Kompressibilität und Zusatzwerte für binäre Mischphasen (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Zirkonhydrid, Protonenresonanz (W. Spalthoff). **29**, 258.
Zitronensäure, thermometrische Titration (J. Barthel, F. Becker und N. G. Schmahl). **29**, 72.
Zunderbildung (S. Mrowec). **29**, 47.
Zunderisothermen von Titancarbid (E. Nikolaiski). **24**, 405.
— von Titandiborid (A. Münster und G. Schlamp). **25**, 116.
Zunderschicht, Materietransport durch — bei Schwefelung von Kupfer (J. Mikulski, S. Mrowec, I. Stronski und T. Werber). **22**, 20.
Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden. (Verhalten binärer flüssiger Mischphasen, II) (H. Sackmann und A. Boczek). **29**, 329.
Zustandsbilder Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber; Vergleich der Koexistenzkurven mit den Theorien der Entmischung (B. Predel). **24**, 206.
Zustandsdiagramm des Systems Gold—Platin (A. Münster und K. Sagel). **23**, 420.
— des Systems Kobalt—Titan—Sauerstoff (H. Schmalzried). **25**, 190.
— des Systems Kupfer—Schwefel (V. Wehefritz). **26**, 339.
Zustandsdiagramme von Spinellen (H. Schmalzried). **28**, 203.
Zustandsgrößen, thermische, von Schwefelhexafluorid (J. Otto und W. Thomas). **23**, 84; (**23**, 449).

Autorenregister zu Band 21–30

Jahreszahlen

1959: Band 21 und 22. 1960: Band 23 bis 26. 1961: Band 27 bis 30.

Ackermann, Th., Das Absorptionsspektrum wäßriger Säure- und Alkalihydroxydlösungen im Wellenlängenbereich von 2,5 bis 9 μ. **27**, 253.

Agathonikou, E. siehe *Schwab, G.-M.* **28**, 145.

Amis, E. S. siehe *Goldenberg, N.* **22**, 63; **30**, 65.

Andrussow, K. siehe *Kortüm, G.* **25**, 321.

Apel, K. und *Simson, C. v.*, Über die Wärmeleitfähigkeit der Ammoniumhalogenide im Bereich ihrer II/III-Umwandlungen. **25**, 393.

Arvía, A. J., *Aymonino, P. J.* und *Schumacher, H. J.*, Die Kinetik der durch Bis(monofluorcarbonyl)peroxyd $[(COF)_2O_2]$ induzierten Polymerisation von gasförmigem Tetrafluoräthylen. **28**, 393.

— siehe *Heras, J. M.* **28**, 250.

Asai, Sh. siehe *Hirota, K.* **21**, 438.

Aten, A. C. und *Hoijtink, G. J.*, The Reduction Process of 1-n-Diphenylpolyenes. **21**, 192.

Aymonino, P. J. siehe *Arvía, A. J.* **28**, 393.

— siehe *Heras, J. M.* **22**, 161; **28**, 250.

Baach, H. siehe *Scheil, E.* **21**, 123.

Bailey, L. G. siehe *Hutchinson, E.* **21**, 24, 30.

Bambynek, W., Der Selbstdiffusionskoeffizient von Bleitetramethyl. **25**, 403.

Bárdi, I. siehe *Szabó, Z. G.* **27**, 127.

Barthel, J., *Becker, F.* und *Schmahl, N. G.*, Untersuchungen über die Grundlagen der thermometrischen Titration. **29**, 58.

— und *Dubois, J. E.*, Die Kinetik der OH^-- und RO^--katalysierten Spaltung der tertiären β-Ketole. **23**, 37.

Batta, I. siehe *Szabó, Z. G.* **23**, 56.

Beck, F. siehe *Gerischer, H.* **23**, 113; **24**, 378.

Becker, F. und *Spalink, F.*, Untersuchung des zeitlichen Ablaufes chemischer Reaktionen durch kalorimetrische Messungen. **26**, 1.

— siehe *Barthel, J.* **29**, 58.

— siehe *Walisch, W.* **29**, 371.

Becker, K. A., *Graf, G.* und *Stranski, I. N.*, Zur erzwungenen Kondensation des Arseniks. **30**, 76.

— *Niesler, R. A.* und *Stranski, I. N.*, Die Bestimmung des Verdampfungskoeffizienten α mit Hilfe von Wärmeleitungsmessungen am Beispiel des Urotropins. **27**, 372.

Behl, W. K. und *Gaur, H. G.*, Differential Thermal Analysis in the Study of Phase Changes in the Dehydration of Disodium Hydrogen Phosphate Hydrates. **29**, 289.

Behrendt, S., Limit of Inflammability Detector for Gas Chromatography. **21**, 240.
— A Simple Combustion Detector for Gas Chromatography. **30**, 357.
Benz, R. und *Schmalzried, H.*, Zur Messung der freien Bildungsenthalpien fester Phasen im System PbO–SiO_2 mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. **29**, 77.
Bérces, T. siehe *Huhn, P.* **23**, 70.
Bergamin, N. R. siehe *Castellano, E.* **27**, 112.
Bersis, D. S., Eine neue Methode zum Studium der Chemilumineszenz bei gleichzeitiger Fluoreszenz. **22**, 328.
— Polyphenol-Chemilumineszenz mit Xanthenfarbstoffen. **26**, 359.
Bielański, A., Dereń, J., Haber, J. und *Stoczyński, J.*, Die elektrische Leitfähigkeit des NiO-Katalysators während der Oxydation von CO zu CO_2. **24**, 345.
Biermann, W., Die Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Alkalihalogeniden, I. **25**, 90. — II. **25**, 253.
— und *Jost, W.*, Elektrische Leitfähigkeit fester Elektrolyte mit struktureller Fehlordnung. **25**, 139.
Blennemann, D. siehe *Haul, R.* **25**, 300.
Block, J. und *Kral, H.*, Die Wirkung elektrischer Felder auf den katalytischen Zerfall der Ameisensäure. **24**, 66.
Boczek, A. siehe *Sackmann, H.* **29**, 329.
Boehm, H.-P. und *Kämpf, G.*, Zur Kenntnis der Wasserdampf-Adsorption an Siliciumdioxyd-Oberflächen. **28**, 257.
Bok, L. D. C. und *Meiring, D. H.*, Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of β:β-methyl-ethyl-glutaric Acid. **30**, 168.
— *Swanepoel, O. A.* und *Meiring, D. H.*, Hydrogen Exchange in Aqueous Solutions of Citric Acid, β-methylglutaric Acid, β:β-dimethylglutaric Acid and α-methylglutaric Acid. **30**, 348.
Bollen, N., Diffusion durch Phasengrenzen. **21**, 130.
Bonne, U., Grewer, Th. und *Wagner, H. Gg.*, Messungen in der Reaktionszone von Wasserstoff—Sauerstoff- und Methan-Sauerstoff-Flammen. **26**, 93.
Bonner, O. D., Dickel, G. und *Brümmer, H.*, The Temperature and Counter-ion Dependency of Cation Exchange Equilibria. **25**, 81.
— und *Pruett, R. R.*, Variations in the Structure of Sulfonic Acid Type Cation Exchanger Resins and the Effect of these Variations on their Properties. **25**, 75.
Borucki, L. siehe *Maier, W.* **26**, 27.
Braun, W. siehe *Kortüm, G.* **28**, 362.
Briegleb, G. und *Czekalla, J.*, Die Intensität von Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen. **24**, 37.
— — und *Hauser, A.*, Das Verhalten der Diphenylpolyene als Elektronendonatoren. **21**, 114.
— — — Die Wechselwirkung von Pikrinsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. **21**, 99.
— — und *Reuss, G.*, Über das Auftreten von mehreren Elektronenüberführungsbanden in Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen. **30**, 316.
— — — Mesomeriemomente und Elektronenüberführungsbanden von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen des Chloranils und Tetracyanäthylens mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. **30**, 333.

Briegleb, G. und *Delle, H.*, Reflexionsspektroskopische Untersuchungen an Komplexisomeren. **24**, 359.
— *Liptay, W.* und *Cantner, M.*, Die Wechselwirkung zwischen aromatischen Polynitroverbindungen und aliphatischen Aminen, I. s-Trinitrobenzol und Piperidin in Acetonitril. **26**, 55.
Brümmer, H. siehe *Bonner, O. D.* **25**, 81.
Brynestad, J., Comments on the Calculation of the Liquidus Line in Binary Systems with an Intermediate Compound. **30**, 123.
Buchert, H. und *Zeil, H.*, Die Schwingungsspektren von $(CH_3)_3SiCCH$, $(CH_3)_3SiCCD$ und $(CH_3)_3SiCCSi(CH_3)_3$. **30**, 317.
Bulang, W., *Groth, W.*, *Jordan, I.*, *Kolbe, W.*, *Nann, E.* und *Welge, K. H.*, Über das Trennpotential thermisch gesteuerter Gegenstrom-Gaszentrifugen. **24**, 249.

Cafferata, L. F. R., *Sicre, J. E.* und *Schumacher, H. J.*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Nitroxychlorid (NO_3Cl). **29**, 188.
Cantner, M. siehe *Briegleb, G.* **26**, 55.
Castellano, E., *Bergamin, N. R.* und *Schumacher, H. J.*, Die Kinetik der photochemischen Reaktionen zwischen Chlor und Tetrafluoräthylen und Chlor und Trifluormonochloräthylen. **27**, 112.
Chremos, G. N. und *Zimmermann, H. K.*, Temperature-Dependent Protolyses of *n*-Butyl and of Phenyl Dihydroxyboranes. **28**, 1.
Comes, F. J. und *Schlag, E. W.*, Intensitätsstarke Lichtquellen für das Vakuumultraviolett. **21**, 212.
Cordes, H. und *Dittmar, A.*, Zum Verhalten der Atomwärme des Galliums in der Nähe des Schmelzpunktes. **22**, 158.
Corsepius, H. und *Münster, A.*, Über die thermodynamischen Eigenschaften des festen Systems Aluminium—Zink. **22**, 1.
Cyvin, S. J., Mean Amplitudes of Vibration in some Methyl Halides. **23**, 402.
Czekalla, J. und *Meyer, K.-O.*, Dipolmomentmessungen an einem Donator-Acceptor-Komplex im ersten angeregten Singulettzustand. **27**, 185.
— siehe *Briegleb, G.* **21**, 99, 114; **24**, 37; **30**, 316, 333.

Das, M. N. siehe *Mallik, K. L.* **25**, 205.
Delle, H. siehe *Briegleb, G.* **24**, 359.
Dereń, J. siehe *Bielański, A.* **24**, 345.
Dickel, G., Thermodynamische Behandlung der Ionenaustauschergleichgewichte nach dem *Gibbs-Donnan-Guggenheim*schen Membranmodell. **25**, 233.
— und *Hartmann, J. W.*, Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationen-Austauschern bei der Wasseraufnahme. **23**, 1.
— siehe *Bonner, O. D.* **25**, 81.
Dischler, B. siehe *Maier, W.* **26**, 27.
Dittmar, A. siehe *Cordes, H.* **22**, 158.
Dolar, D. siehe *Lapanje, S.* **21**, 376.
Dorgelo, G. J. H. siehe *Sachtler, W. M. H.* **25**, 69.
Dreeskamp, H. und *Sackmann, E.*, C^{13}-Isotopen-Effekt in den Protonen-Resonanzspektren organischer Verbindungen. **27**, 136.

Dreyer, R., Über Halogensubstitutionsreaktionen am $PtCl_6^{2-}$-Komplex. Das System $PtCl_6^{2-}$—Br^-. **29**, 347.
Dubois, J. E. siehe *Barthel, J.* **23**, 37.

Eigen, M., Kustin, K. und *Maass, G.*, Die Geschwindigkeit der Hydratation von SO_2 in wäßriger Lösung. **30**, 130.
Eischens, R. P. siehe *Pliskin, W. A.* **24**, 11.
Ejima, T. siehe *Straumanis, M. E.* **23**, 440.
Elanwar, I. M. siehe *Tourky, A. R.* **30**, 116, 240.
Elias, H.-G., Osmose an permeablen Membranen. I. Der Lösungsmitteleinfluß auf den *Stavermann*-Effekt. **28**, 303.
— Osmose an permeablen Membranen. II. Anomale Osmosen an ionenfreien Membranen. **28**, 322.
Engelmann, E. siehe *Martin, H.* **24**, 285.
Euterneck, R. siehe *Hartmann, H.* **30**, 201.
Ewers, J. W. siehe *Goubeau, J.* **25**, 276.

Fabrikanos, A. siehe *Lieser, K. H.* **22**, 246, 278, 398, 406.
Feldbauer, H. siehe *Lippert, E.* **29**, 397.
Fielding, P. siehe *Weiß, K.* **26**, 145.
Figini, R. V., Ein allgemeines Theorem über gekoppelte Molekulargewichtsverteilung. **23**, 224.
— und *Schulz, G. V.*, Über Molekulargewichtsverteilungen, die bei schnellen Polymerisationsreaktionen ohne Kettenabbruch auftreten. **23**, 233.
Flanagan, T. B. und *Lewis, F. A.*, Relationships between Electrical Resistance and the Hydrogen Content of Palladium. **27**, 104.
Franck, E. U. und *Tödheide, K.*, Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750° und 2000 Atm. **22**, 232.
Fruwert, J. siehe *Geiseler, G.* **26**, 111.
Funck, E., Metall-Ligand-Schwingungen in organischen Beryllium-Komplexen. **23**, 297.
Furlani, C. und *Morpurgo, G.*, Absorptionsspektren einiger tetraedrischer Ni^{++}-Komplexe. **28**, 93.

Gatti, R., Sicre, J. E. und *Schumacher, H. J.*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von Perchlorylfluorid ($FClO_3$) und der Einfluß von Fremdgasen auf die Reaktion. **23**, 164.
Gaur, H. G. siehe *Behl, W. K.* **29**, 289.
Gebhardt, G. siehe *Schwabe, K.* **24**, 87.
Geiseler, G. und *Fruwert, J.*, Über das Assoziationsverhalten stellungsisomerer *n*-Alkanoxime. **26**, 111.
— und *Kuschmiers, R.*, Kinetik und Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfohalogenide. II. Der Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfochloride. **28**, 33.
— und *Rätzsch, M.*, Über das thermische Gleichgewicht der Umlagerungsreaktion Methylnitrit ⇌ Nitromethan. **26**, 131.

Geiseler, G. und *Reinhardt, H.*, Kinetik und Mechanismus des thermischen Zerfalls der Alkansulfohalogenide. I. Die thermische Zersetzung der isomeren Propansulfochloride. **28**, 24.
— und *Thierfelder, W.*, Bestimmung der Bildungswärme des gasförmigen Methylnitrits. **29**, 248.
Gemant, A., Structural Groups of Ions in Hydrocarbons. **22**, 209.
Gentsch, H., Analyse der Restgase über im Ultrahochvakuum aufgedampften Metallfilmen mit Hilfe des Omegatrons. **24**, 55.
Gerischer, H., Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten. **26**, 223. — II. Metall-Elektroden. **26**, 325. — III. Halbleiterelektroden. **27**, 48.
— und *Beck, F.*, Über den Anteil der Defektelektronen an der anodischen Auflösung von Germanium. **24**, 378.
— — Das Korrosionspotential des Germaniums und seine Abhängigkeit von der Dotierung, der Korrosionsgeschwindigkeit und der Belichtung. **23**, 113.
Gerlach, Kl. siehe *Strohmeier, W.* **27**, 439.
Gielessen, J. und *Schmatz, W.*, Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten unter Fremdgasdruck bis zu 1000 kp/cm². **27**, 157.
Gliemann, G. siehe *Hartmann, H.* **27**, 139.
Göttlicher, S., Kuphal, R., Nagorsen, G. und *Wölfel, E.*, Röntgenographische Bestimmung der Elektronendichteverteilung in Kristallen. VI. Die Elektronenverteilung im Silicium. **21**, 133.
Goldenberg, N. und *Amis, E. S.*, The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. VI. Uranyl Chloride in the Water-Ethanol System. **22**, 63. — VII. Perchloric Acid in the Water-Ethanol System. **30**, 65.
Gossner, K., Löffler, Chr. und *Schwab, G.-M.*, Zur Wasserstoffüberspannung an Legierungselektroden. **28**, 229.
Goubeau, J. und *Ewers, J. W.*, Die Schwingungsspektren einiger Derivate der Dimethylborsäure. **25**, 276.
— und *Heubach, E.*, Die Schwingungsspektren einiger Silico-neopentyl-derivate. **25**, 271.
Grabowski, Z. R., Photochemische Reaktionen einiger aromatischer Halogenverbindungen. **27**, 239.
Graf, G. siehe *Becker, K. A.* **30**, 76.
Greger, G., Zur Reproduzierbarkeit der Ätzgrubenbildung auf Siliziumoberflächen. **22**, 313
Grein, F. siehe *Hartmann, H.* **22**, 305; **23**, 139.
Grewer, Th. siehe *Bonne, U.* **26**, 93.
Grossmann, S., Zur quantenmechanischen Behandlung unelastischer H_2-H-Stöße. **29**, 83.
— Wechselwirkung und unelastische Stöße zwischen H_2-Molekülen und H-Atomen. **28**, 344.
Groth, W. siehe *Bulang, W.* **24**, 249.
Güsten, H. siehe *Schulte-Frohlinde, D.* **29**, 281.
Gunsser, W. siehe *Knappwost, A.* **21**, 305.

Haase, R., Diffusion und Sedimentation in beliebigen fluiden Systemen. **25**, 26.
— Thermoosmose in Flüssigkeiten. I. Grundlagen. **21**, 244.
— *Hoch, K.* und *Schönert, H.*, Untersuchungen an Thermoketten. VI. Auswertung der Messungen. **27**, 421.
— und *Sauermann, P.-F.*, Untersuchungen an Thermoketten. V. Elektrolytische Thermoelemente. **27**, 42.
— und *Schönert, H.*, Untersuchungen an Thermoketten. IV. Messungen. **25**, 193.
— und *Steinert, C.*, Thermoosmose in Flüssigkeiten. II. Messungen. **21**, 270.
Haber, J. siehe *Bielański, A.* **24**, 345.
Halla, F., Zur Thermodynamik der Dolomitbildung. II. **21**, 349. — III. Die Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats $MgCO_3 \cdot 3\ H_2O$. **22**, 133. — IV. Bestimmung von ΔF_1° bei Anwesenheit zusätzlicher Bodenkörper. **25**, 267.
Hargreaves, M. K., The Optical Rotatory Dispersion of Pulegone Oxide. **22**, 321.
Hartmann, H. und *Gliemann, G.*, Zur theoretischen Untersuchung der Bindungsverhältnisse in neonähnlichen Molekülen. **27**, 139.
— und *Grein, F.*, Eine Berechnung der Protonenaffinität von CH_4. **22**, 305.
— — und *Zettler-Thieler, R.*, Absolutberechnung der Aktivierungsenergie des Prozesses $H + CH_4 \rightarrow CH_4 + H$. **23**, 139.
— *Heydtmann, H.* und *Rinck, G.*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von 1-Chlorbutan. **28**, 85.
— — — Die Kinetik des thermischen Zerfalls von 1,1-Dichloräthan. **28**, 71.
— und *Kleinpaul, W.*, Reaktionskinetische Untersuchungen an Triphenylaminderivaten. **25**, 415.
— und *König, E.*, Berechnung der Normalfrequenzen von Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. **30**, 215.
— — Matrixelemente des Ligandenfeldpotentials in Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. **28**, 425.
— und *Müller, H.*, Die Lichtabsorption von Indium(III)-oxyd im nahen Ultraviolett. **27**, 143.
— und *Schmidtke, H.-H.*, Statistische Behandlung eines erweiterten linearen *Ising*-Modells. **28**, 151.
— *Volpers, R.* und *Euterneck, R.*, Messung der Wirkungsquerschnitte von Benzol und Toluol gegen langsame Elektronen. **30**, 201.
Hartmann, J. W. siehe *Dickel, G.* **23**, 1.
Hassenteufel, W. siehe *Lindner, R.* **23**, 408.
Hattenbach, K. siehe *Weiss, A.* **29**, 293.
Haul, R. und *Blennemann, D.*, Trennfaktoren der H/D-Austauschreaktion zwischen Wasser und Äthandithiol-1,2. **23**, 300.
Hauser, A. siehe *Briegleb, G.* **21**, 99, 114.
Hedden, K., *Kopper, H. H.* und *Schulze, V.*, Flüchtige Inhibitoren und Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd. **22**, 23.
Heinrich, H. J. siehe *Kaesche-Krischer, B.* **23**, 292.
Heitkamp, D., Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen. **25**, 108.
— Die Druckabhängigkeit des *Kirkendall*-Effektes im System *In—Tl*. **21**, 82.
Henrici-Olivé, G. siehe *Schulz, G. V.* **27**, 1.

Heras, J. M., Arvía, A. J., Aymonino, P. J. und *Schumacher, H. J.* **28**, 250.
— *Aymonino, P. J.* und *Schumacher, H. J.*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorylfluorid ($FClO_2$). **22**, 161.
Heubach, E., siehe *Goubeau, J.* **25**, 271.
Heydtmann, H. und *Rinck, G.*, Die Kinetik des thermischen Zerfalls von 2-Chlorbutan in der Gasphase. **30**, 250.
— siehe *Hartmann, H.* **28**, 71, 85.
Heyne, Hj. siehe *Suhrmann, R.* **22**, 336.
Hidalgo S. J., P. siehe *Riehl, N.* **25**, 351.
Hirota, K., Otaki, T. und *Asai, Sh.*, Catalytic Dehydrogenation of Formic Acid on Metallic Catalysts. **21**, 438.
Hoch, K. siehe *Haase, R.* **27**, 421.
Hörz, G. siehe *Knappwost, A.* **22**, 139.
Hoffmann, W. und *Seemann, F. W.*, Die Oberflächenspannung von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen im Temperaturbereich von 15 bis 25 °C. **24**, 300.
Hoijtink, G. J. siehe *Aten, A. C.* **21**, 192.
Hoge, F. N., Influence of Bond Character on the Relation between Dielectric Constant and Refraction Index. **21**, 298.
— Relation between Electronegativity and Energy Bandgap. **24**, 275.
Horbach, A. siehe *Schulz, G. V.* **22**, 377.
Hückel, E. und *Schaaf, H.*, Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. IV. Mitteilung: *HCl*-, *NaOH*-, $N(CH_3)_4J$- und $N(C_2H_5)_4J$-Lösungen. **21**, 326.
Hufnagel, W. siehe *Seel, F.* **26**, 269.
Hugo, P. siehe *Wicke, E.* **28**, 401.
Huhn, P., Der Vierstufenmechanismus der Kettenreaktion. V. Diskussion des *Bodenstein*schen Prinzips im Rahmen der Methode des Vierstufen-Mechanismus. **26**, 289.
— *Bérces, T.* und *Szabó, Z. G.*, **23**, 70.
Hutchinson, E., A Thermodynamic Study of Colloidal Electrolyte Solutions. III. Ultrafiltration Experiments. **21**, 38.
— und *Bailey, L. G.*, A Thermodynamic Study of Colloidal Electrolyte Solutions. I. Heat Capacities of Solubilized Systems. Theoretical. **21**, 24. — II. Heat Capacities of Solubilized Systems, Experimental. **21**, 30.

Illenberger, A. siehe *Knappwost, A.* **23**, 145.
Inagaki, H. siehe *Schulz, G. V.* **24**, 390.

James, W. J., Johnson, J. W. und *Straumanis, M. E.*, Rates of Dissolution of Hafnium Metal in Hydrofluoric Acid. **27**, 199.
— und *Straumanis, M. E.*, Lattice Parameter and Coefficient of Thermal Expansion of Vanadium. **29**, 134.
Jiru, P. und *Kuchynka, K.*, Katalytischer Austausch H_2 D_2 an Nickel-dicyclopentadienyl. **25**, 286.
Johnson, J. W. siehe *James, W. J.* **27**, 199.
Jordan, I. siehe *Bulang, W.* **24**, 249.

Joshi, S. K. und *Mitra, S. S.*, Thermal Expansion of Ionic Crystals. **29**, 95.
— siehe *Mitra, S. S.* **26**, 214.
Jost, W., Bemerkung zur kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes. **25**, 175.
— Ein thermodynamisches Problem. Zur Frage der Druckabhängigkeit von Fehlordnung und Aktivierungsenergie für den Platzwechsel in Kristallen **21**, 202.
— *Nitsch, P.* und *Wagner, H. Gg.*, Untersuchung der Kondensation von Luft in Überschallströmung. **21**, 125.
— siehe *Biermann, W.* **25**, 139.

Kämpf, G. siehe *Boehm, H.-P.* **23**, 257.
Kaesche, H., Anodischer Grenzstrom und Lochfraß von Aluminium in alkalischen Neutralsalzlösungen. **26**, 138.
Kaesche-Krischer, B. und *Heinrich, H. J.*, Pyrolyse und Entzündung von Polyvinylalkohol (*PVA*). **23**, 292.
Kahlweit, M., Die Äquivalentleitfähigkeiten von *LiF* und *NaF* sowie die Löslichkeit von *LiF* in H_2O bei 25 °C. **21**, 436.
— Die Äquivalentleitfähigkeit wäßriger $CuCl_2$- und Na_2SO_4-Lösungen bei 25 °C. **27**, 297.
— Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. (Die Fällung schwerlöslicher Elektrolyte aus wäßrigen Lösungen.) **25**, 1.
— Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. III. Zur kritischen Übersättigung wäßriger Elektrolytlösungen. **28**, 245.
— siehe *Reich, R.* **27**, 80.
— siehe *Tappe, G.* **30**, 90.
Kaiser, A. siehe *Schwab, G.-M.* **22**, 220.
Kakihana, H. siehe *Ohtaki, H.* **21**, 224.
Kato, M., Studies on Biuret Reaction. VI. Stability Constants of the Copper(II) and Nickel(II)-Biuret Chelates. **23**, 375. — VII. Remarks on the Mode of Mixed Complex Formation. **23**, 391.
Kavtaradze, N. N., Adsorption von Wasserstoff an Metallen. **28**, 376.
Khan, A. A. siehe *Malik, W. U.* **25**, 130.
Killmann, E. siehe *Schwab, G.-M.* **24**, 119.
Király, D. siehe *Szabó, Z. G.* **27**, 127.
Kirchner, H. H., Ultrarot- und *Raman*-spektroskopische Untersuchung des 1,4-Dioxans. **29**, 166.
Kirste, R. und *Schulz, G. V.*, Über die Temperatur- und die Molekulargewichtsabhängigkeit des 2. osmotischen Virialkoeffizienten (A_2) von Polymethylmethacrylatlösungen. **27**, 301.
— siehe *Schulz, G. V.* **24**, 390; **30**, 171.
Kleinpaul, W., Berechnete Aktivierungsenergien der Prozesse $J + H_2 \rightleftharpoons JH + H$, $Br + H_2 \rightleftharpoons BrH + H$, $Cl + H_2 \rightleftharpoons ClH + H$, $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons CH_3H + H$, $H + H_2 \rightleftharpoons H_2 + H$, $CH_3 + HCH_3 \rightleftharpoons CH_3H + CH_3$, $H + CH_3H \rightleftharpoons HCH_3 + H$, $H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl$, $H + Br_2 \rightleftharpoons HBr + Br$, $H + J_2 \rightleftharpoons HJ + J$. **30**, 279.
— Berechnung von Aktivierungsenergien. I. Einführung **26**, 313. — II. Bisherige Ergebnisse. **27**, 343. — III. Grundlagen der klassischen korpuskularen Behandlung. **29**, 201. — IV. Konsequente Potentialkurvenmethode. **20**, 262.

Kleinpaul, W., siehe *Hartmann, H.* **25**, 415.
Kling, O. siehe *Schläfer, H. L.* **24**, 307.
Knappwost, A., Thermodynamische Aktivitäten, Enthalpien und elektrische Leitfähigkeiten in Magnesium-Blei-Schmelzen. **21**, 358.
— und *Gunsser, W.*, Magnetische Resonanzabsorption an Mischkristallen α-Al_2O_3—Cr_2O_3 mit einer Varianten der Reflexionsmethode. **21**, 305.
— und *Hörz, G.*, Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in Magnesium–Blei-Schmelzen. **22**, 139.
— *Illenberger, A.* und *Nunez, L. J.*, Die Temperaturfunktion der spontanen Magnetisierung kollektivparamagnetischer kugel- und plattenförmiger Bereiche im Ångström-Gebiet. **23**, 145.
— und *Rust, G.*, Zur spontanen Magnetisierung kollektivparamagnetischer Teilchen und dünner Schichten. **21**, 163.
Kneser, H. siehe *Schwab, G.-M.* **22**, 359.
König, E. und *Schläfer, H. L.*, Absorptionsspektren und Lösungsverhalten von Nichtelektrolytkomplexen mit Pyridinliganden vom Typ $[Me^{n+} X_n py_n]$. **26**, 371.
— siehe *Hartmann, H.* **28**, 425; **30**, 215.
— siehe *Schläfer, H. L.* **30**, 145.
Kolbe, W. siehe *Bulang, W.* **24**, 249.
Kopper, H. H. siehe *Hedden, K.* **22**, 23.
Kortüm, G. und *Andrussow, K.*, Über Ionendipole und *Bjerrum*sche Ionenpaare. Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol. **25**, 321.
— und *Braun, W.*, Reflexionsmessungen an adsorbierten Molekülverbindungen, II. **28**, 362.
Kotera, Y. siehe *Lindner, R.* **23**, 408.
Kral, H. siehe *Block, J.* **24**, 66.
Kramer, J., Untersuchungen chemischer Reaktionen an Festkörperoberflächen mit Exoelektronen nach Röntgenbestrahlung. I. Dissoziationsreaktionen. **25**, 289. — II. Reaktionen an Luft, mit Wasser und zwischen festen Partnern. **26**, 300.
Krause, A., Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde. **30**, 233.
Krebs, K.-H. siehe *Maier, W.* **23**, 210.
Kreutzberger, A., Infrarot-Untersuchungen zur Struktur der Kondensationsprodukte und Salze von Amidinen. **24**, 368.
Kröger, F. A. siehe *Weiss, K.* **26**, 145.
Krücke, E., Über die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. II. Die Bestimmung des Konzentrationskoeffizienten k_2. **26**, 202.
— und *Ley, H.*, Über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. I. Die Bestimmung des linearen Konzentrationskoeffizienten k_1 aus der *Matano*-Konzentration. **26**, 187.
Krüger, G. siehe *Suhrmann, R.* **30**, 1.
Kuchynka, K. siehe *Jíru, P.* **25**, 286.
Küssner, A. und *Wicke, E.*, Eine Palladium-Membran als Wasserstoff-Diffusionsanode. **24**, 152.
Kuhn, W. siehe *Majer, H.* **30**, 289.

Kuphal, R. siehe *Göttlicher, S.* **21**, 133.
Kuschmiers, R. siehe *Geiseler, G.* **28**, 33.
Kustin, K. siehe *Eigen, M.* **30**, 130.
Kyrš, M. und *Starčuk, Z.*, Zu einer Ableitung des Verteilungsgesetzes kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. **25**, 348.

Lachmann, R., Thermodynamische Behandlung der Assoziations- und Solvatationserscheinungen in binären Nichtelektrolytgemischen. 1. Teil: Theoretische Grundlagen. **23**, 313. — 2. Teil: Praktische Anwendungen. **23**, 324.
Langhäuser, H. siehe *Strohmeier, W.* **25**, 427.
Langhäuser, W. siehe *Strohmeier, W.* **28**, 268.
Lapanje, S. und *Dolar, D.*, Thermodynamic Functions of Swelling of Cross-Linked Polystyrenesulphonic Acid Resins. II. Resins in the Sodium State. **21**, 376.
Leonhardt, H. und *Weller, A.*, Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte bei der Fluoreszenzlöschung. **29**, 277.
Lewis, F. A. siehe *Flanagan, T. B.* **27**, 104.
Ley, H. siehe *Krücke, E.* **26**, 187.
Lieser, K. H. und *Fabrikanos, A.*, Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil. **22**, 246. — II. Diskussion der Meßergebnisse. **22**, 278. — III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan. **22**, 398. — IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen. **22**, 406.
Lindner, R., Hassenteufel, W., Kotera, Y. und *Matzke, Hj.*, Diffusion radioaktiven Bleies in Bleimetasilikatglas. **23**, 408.
Lippert, E. und *Oechsler, D.*, UV-absorptionsspektroskopische Messungen über die Elektronenstruktur von Karbonsäuredimeren und über die Natur der Wasserstoff-Brückenbindung. **22**, 403.
— — und *Feldbauer, H.*, Chemische Verschiebung der magnetischen Protonenresonanz im System Trifluoressigsäure/Perfluormethylcyclohexan. **29**, 397.
Liptay, W. siehe *Briegleb, G.* **26**, 55.
Löffler, Chr. siehe *Gossner, K.* **28**, 229.
Lorenz, W., Impedanzmeßanordnungen zur Untersuchung von Elektrodenreaktionen bei hohen Frequenzen. **26**, 424.
— *Möckel, F.* und *Müller, W.*, Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülionen an Quecksilberelektroden, I. **25**, 145.
— und *Müller, W.*, Zur Adsorptionsisotherme organischer Moleküle und Molekülionen an Quecksilberelektroden, II. **25**, 161.
— und *Salié, G.*, Reaktionsschritte der elektrochemischen Phasengrenzreaktion. **29**, 390.
— siehe *Müller, W.* **27**, 23.
— siehe *Salié, G.* **29**, 408.
Luther, H. und *Zill, H.*, Zur photometrischen Bestimmung von *Raman*-Intensitäten flüssiger Ein- und Mehrkomponenten-Systeme. I. Apparatur und Grundlagen der Intensitätsmessung. **26**, 404.

Maass, G. siehe *Eigen, M.* **30**, 130.
Mähler, L. siehe *Schläfer, L.* **24**, 307.
Maier, W., Borucki, L., Dischler, B., Manogg, P. und *Rieseberg, H.*, Untersuchungen zur Kinetik der Assoziation von Benzoesäure in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol mittels Ultraschallabsorption. **26**, 27.
— *Krebs, K.-H.* und *Stange, J.*, Zur Theorie der Ultraschallabsorption durch Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichte in verdünnten Lösungen. **23**, 210.
— und *Markau, K.*, Bestimmung des nematischen Ordnungsgrades an den kristallinflüssigen Schmelzen von drei aliphatischen Diensäuren. **28**, 190.
Majer, H. und *Kuhn, W.*, Ungleichheit des Gefrierpunktes Isotonischer Systeme, II. **30**, 289.
Malik, W. U. und *Khan, A. A.*, Polarographic Studies on the Interaction of Asparagine with Copper. **25**, 130.
Mallik, K. L. und *Das, M. N.*, Studies on Kinetics of Addition of Secondary Amines to Acrylic Esters. **25**, 205.
Manogg, P. siehe *Maier, W.* **26**, 27.
Markau, K. siehe *Maier, W.* **28**, 190.
Mars, P., Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxyden. **22**, 309.
Martin, H., Meise, W. und *Engelmann, E.*, Über die Kinetik der Reaktion des Dichlormonoxyds mit Stickstoffdioxyd in der Gasphase und im flüssigen Kondensat. **24**, 285.
Martinengo, A., Wagner, H. Gg. und *Zunft, D.*, Untersuchungen über Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. II. Teil: Versuchsergebnisse. **22**, 292.
Matejec, R., Untersuchungen über den Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit und der Photoleitfähigkeit organischer Farbstoffe (Photographische Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsfarbstoffe). **24**, 24.
Mathies, P. und *Wendt, H.*, Die Kinetik der Bildung des Eisen-III-monobromokomplexes. **30**, 137.
Mattoo, B. N., On the Complete Dissociation of 2:4 Dihydroxy Benzoic (*β*-Resorcylic) Acid. **22**, 187.
Matzke, Hj. siehe *Lindner, R.* **23**, 408.
Mehrotra, R. C. siehe *Rai, A. K.* **29**, 237.
Meiring, D. H. siehe *Bok, L. D. C.* **23**, 348; **30**, 168.
Meise, W. siehe *Martin, H.* **24**, 285.
Memming, R., Theorie der Fluoreszenzpolarisation für nicht kugelsymmetrische Moleküle. **28**, 168.
Meyer, K.-O. siehe *Czekalla, J.* **27**, 185.
Meyerhoff, G., Viskositätszahl, Molekulargewicht und Einheitlichkeit anionischer Polystyrole nach *Szwarc.* **23**, 100.
— siehe *Nachtigall, K.* **30**, 17, 35.
Mikulski, J., Mrowec, S., Stronski, I. und *Werber, T.*, Über Materietransport durch Zunderschicht bei Schwefelung von Kupfer. **22**, 20.
Mitra, S. S., A Normal Coordinate Treatment of the Plane Symmetrical X_2Y_2Z Molecule. **23**, 190.
— und *Joshi, S. K.*, Normal Vibrations of Plane Symmetrical XY_4Z_4 Molecule. **26**, 214.

Mitra, S. S. siehe *Joshi, S. K.* **29**, 95.
Mittnacht, H. siehe *Strohmeier, W.* **29**, 339.
Möckel, F. siehe *Lorenz, W.* **25**, 145.
Moraw, R. und *Witt, H. T.*, Über eine photochemische Reaktion bei der Photosynthese. IV. Mitteilung. **29**, 1.
— — Zusammenhang zwischen Zellstruktur, Energiewanderung und Chlorophyllreaktion. Die π—π^*-Triplettzustände des Chlorophylls in Pflanzenzellen. VI. Mitteilung. **29**, 25.
Moraw, R. siehe *Witt, H. T.* **23**, 133.
Moriyama, M., Regularities in the Activity Coefficients of Strong Electrolytic Solutions. **27**, 34.
— The Semi-Empirical Treatment of the Regularities in the Activity Coefficients of Strong Electrolytic Solutions. **25**, 310.
Morpurgo, G. siehe *Furlani, C.* **28**, 93.
Mrowec, S., Markenmethode in den Untersuchungen des Mechanismus der Oxydation von Metallen und Legierungen. **29**, 47.
— und *Rickert, H.*, Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Nickel und Schwefel bei höheren Temperaturen. **28**, 422.
— siehe *Mikulski, J.* **22**, 20.
Müller, A. siehe *Witt, H. T.* **21**, 1; **23**, 133.
— siehe *Zieger, G.* **29**, 13.
Müller, E. siehe *Wittig, F. E.* **21**, 47.
Müller, H. siehe *Hartmann, H.* **27**, 143.
Müller, R. siehe *Strohmeier, W.* **28**, 112.
Müller, W. und *Lorenz, W.*, Inhibition elektrochemischer Reaktionen an Amalgamelektroden und Adsorptionsisotherme des Inhibitors. **27**, 23.
— siehe *Lorenz, W.* **25**, 145, 161.
Münster, A., Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. II. Theorie der lokalen Schwankungen. **22**, 97. — III. Theorie der kritischen Opaleszenz. **22**, 115.
— und *Sagel, K.*, Über die Atomanordnung in festem Zustand des Systems Aluminium—Zink. **22**, 217.
— — Entmischungskurve und kritischer Punkt des Systems Gold—Platin. **23**, 415.
— — Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften. **22**, 81.
— und *Schlamp, G.*, Über die Oxydation des Titandiborids. **25**, 116.
— siehe *Corsepius, H.* **22**, 1.
— siehe *Saroléa, L.* **28**, 7.
Mukhedkar, A. J., Solvent Effect on Optical Rotation. I. Optical Rotation of *l*-Santonin. **25**, 56.
Murayama, T. siehe *Tanaka, N.* **21**, 146.

Nachtigall, K. und *Meyerhoff, G.*, Über die Thermodiffusion von Hochpolymeren. I. Konstruktion einer konvektionsfreien Zelle und Methodik der Versuchsauswertung. **30**, 17. — II. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und *Ludwig-Soret*-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol. **30**, 35.

Nägele, W., Radioaktive Indikatoren als empfindliche Nachweismittel bei strahlenchemischen Untersuchungen im Röntgengebiet. **27**, 402.
Nagorsen, G. siehe *Göttlicher, S.* **21**, 133.
Nann, E. siehe *Bulang, W.* **24**, 249.
Neumann, K. und *Ramolla, B.*, Der Verdampfungskoeffizient des flüssigen und festen Quecksilbers in der Nähe des Gefrierpunktes. **29**, 145.
— siehe *Wagner, H.* **28**, 51.
Niesler, R. A. und *Stranski, I. N.*, Zur Absolutmessung der thermischen Akkomodation von Gasmolekeln an festen Oberflächen und Bestimmung von Verdampfungsgeschwindigkeiten. **27**, 357.
— siehe *Becker, K. A.* **27**, 372.
Nikolaiski, E., Über die Oxydation von Titancarbid. **24**, 405.
Nitsch, P. siehe *Jost, W.* **21**, 125.
Noetzel, W. siehe *Peter, S.* **21**, 422.
Noller, H. siehe *Schwab, G.-M.* **29**, 356.
Nunez, L. J. siehe *Knappwost, A.* **23**, 145.

Ober, H. siehe *Suhrmann, R.* **29**, 305.
Oechssler, D. siehe *Lippert, E.* **29**, 397, 403.
Ohse, R. W., Untersuchung von Elektrodenreaktionen am Stoffsystem Kupfer/wäßrige Lösung durch intermittiert galvanostatische Belastung und oszillographische Aufnahme der Spannungs-Zeit-Kurven. **21**, 406.
Ohtaki, H., Studies on Ion-Exchange Equilibrium of the Sodium Isotopes on Cation Exchange Resins. II. Sodium Chloride in Dioxane-Water Mixtures. **27**, 209.
— *Kakihana, H.* und *Yamasaki, K.*, A Study on the Ion-exchange Equilibrium of the Sodium Isotopes on Cation Exchange Resins. **21**, 224.
Olivé, S. siehe *Schulz, G. V.* **27**, 1.
Opitz, H. P. siehe *Schläfer, H. L.* **24**, 307.
Otaki, T. siehe *Hirota, K.* **21**, 438.
Otto, J. und *Thomas, W.*, Thermische Zustandsgrößen von Schwefelhexafluorid. **23**, 84.

Papanikolaou, E. siehe *Schwab, G.-M.* **23**, 29.
Patat, F. siehe *Wojtech, B.* **25**, 39.
Perkampus, H.-H., Fluoreszenzmessungen an dünnen Filmen aromatischer Kohlenwasserstoffe. **24**, 1.
Peter, S. und *Noetzel, W.*, Über einige Experimente zur Frage der Existenz des *Weissenberg*-Effektes. **21**, 422.
— und *Reinhartz, K.*, Das Phasengleichgewicht in den Systemen H_2—*n*-Heptan, H_2—Methylcyclohexan und H_2—2,2,4-Trimethylpentan bei höheren Drucken und Temperaturen. **24**, 103.
Peter, W. siehe *Zanker, V.* **26**, 159.
Pistorius, C. W. F. T., Force Constants of BBr_3 and BI_3. **21**, 210.
— The Monoclinic-cubic Transition in Lithium Sulphate to 25,000 Bars. **28**, 262.
— Polymorphism in Anhydrous Cobaltous Sulphate to 25,000 Bars and 800°C. **27**, 326.

Pistorius, C. W. F. T., The Vibrational Potential Energy of Plane $M(XY)_4$ Molecules. I. Theoretical Discussion. **23**, 197. — II. Force Constants of $Pt(CN)_4^=$, $Pd(CN)_4^=$ and $Ni(CN)_4^=$. **23**, 206.
Pliskin, W. A. und *Eischens, R. P.*, Infrared Spectra of Hydrogen and Deuterium Chemisorbed on Platinum. **24**, 11.
Predel, B., Die Zustandsbilder Gallium—Wismut und Gallium—Quecksilber, Vergleich der Koexistenzkurven mit den Theorien der Entmischung. **24**, 206.
Proksch, E., Konzentrationsverschiebungen in stromdurchflossenen Elektrolytlösungen. **23**, 267.
— Zur Theorie der Elektrophorese. **23**, 426.
— Zur Theorie der Methode der wandernden Grenzflächen. **23**, 282.
Pruett, R. R. siehe *Bonner, O. D.* **25**, 75.

Rätzsch, M. siehe *Geiseler, G.* **26**, 131.
Rai, A. K. und *Mehrotra, R. C.*, Some Lower *n*-Alkanoate Complexes of Bivalent Metals in Aqueous Solutions. Copper Mono-Acetato and Zinc Mono-Acetato Complexes. **29**, 237.
Rajagopal, E. S., Effects of Particle Size and Interfacial Film on the Viscosity of Disperse Systems. **23**, 342.
Rammensee, H. siehe *Zanker, V.* **26**, 168.
Ramolla, B. siehe *Neumann, K.* **29**, 145.
Rao, Bh. S. V. R. siehe *Rao, M. N.* **21**, 388.
Rao, M. N. und *Rao, Bh. S. V. R.*, Absorption Studies of Ferric and Uranyl Phenolates and a General Discussion of the Spectral Shifts. **21**, 388.
Reich, R. und *Kahlweit, M.*, Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. II. Die Ausscheidung flüssiger Nichtelektrolyte aus wäßrigen Lösungen. **27**, 80.
Reinhardt, H. siehe *Geiseler, G.* **28**, 24.
Reinhartz, K. siehe *Peter, S.* **24**, 103.
Reusmann, G. siehe *Suhrmann, R.* **26**, 85.
Reuss, G. siehe *Briegleb, G.* **30**, 316, 333.
Rickert, E., Zur Fehlordnung in Silbersulfid. **24**, 418.
Rickert, H., Zur Entstehung von Silbersulfidnadeln bei der Reaktion von Silber mit Schwefel. **21**, 432.
— Zur Kinetik der Sulfidierung von Silber und Kupfer in flüssigem Schwefel. **23**, 355.
— siehe *Mrowec, S.* **28**, 422.
Riehl, N., Sizmann, R. und *Hidalgo, S J. P.*, Zur Deutung der Verteilung kleinster Fremdsubstanzmengen zwischen einem wachsenden Kristall und der Lösung. **25**, 351.
Rieseberg, H. siehe *Maier, W.* **26**, 27.
Rinck, G. siehe *Hartmann, H.* **28**, 71, 85.
— siehe *Heydtmann, H.* **30**, 250.
Rizk, H. A. siehe *Tourky, A. R.* **30**, 116, 240.
Rogowski, F., Bestimmung der Molekülstruktur von *SFN* mit Elektronenbeugung. **27**, 277.

Rootsaert, W. J. M. und *Sachtler, W. M. H.*, Interaction of Formic Acid Vapour with Tungsten. **26**, 16.
Rumberg, B. siehe *Witt, H. T.* **23**, 133.
Rust, G. siehe *Knappwost, A.* **21**, 163.

Sachtler, W. M. H. und *Dorgelo, G. J. H.*, Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Gasen an dünnen Metallschichten. **25**, 69.
— siehe *Rootsaert, W. J. M.* **26**, 16.
Sackmann, E. siehe *Dreeskamp, H.* **27**, 136.
Sackmann, H. und *Boczek, A.*, Das Verhalten binärer flüssiger Mischphasen. II. Über die Zusatzkompressibilität beim Mischen in Systemen aus Tetrachloriden. **29**, 329.
Sadek, H. und *Tadros, Th. F.*, Standard Potentials in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions Containing Boric Acid. **22**, 179.
Sagel, K. siehe *Münster, A.* **22**, 81; **23**, 415; **24**, 217.
Salié, G. und *Lorenz, W.*, Potentialabhängigkeit und Ladungsübergangskoeffizienten der Tl/Tl^+-Reaktion. **29**, 408.
— siehe *Lorenz, W.* **29**, 390.
Salooja, K. C., The Role of Peroxides in the Combustion of Hydrocarbons: Effect of di-*t*-Butyl Peroxyde on the Different Pre-Flame Stages of Methylcyclohexane and Benzene. **24**, 337.
Sandstede, G., Über die energetische Auswertung von Adsorptionsisothermen, angewandt auf die Adsorption von Stickstoff und Argon an Bleiglanz. **29**, 99.
— Thermodynamische Betrachtung zur BET-Theorie und zur *Polanyi*-Theorie der Gasadsorption. **29**, 120.
— Zur Thermodynamik der Gasadsorption. **25**, 375.
— Zur Thermodynamik der Grenzflächen. **25**, 360.
Saroléa, L. und *Münster, A.*, Über die molekulare Struktur des eindimensionalen Kristalls. **28**, 7.
Sasisekharan, V., Dispersion of Optical Activity in Amino Acids and Proteins. **29**, 219.
Sauermann, P.-F. siehe *Haase, R.* **27**, 42.
Saunders, D. F. und *Spaull, A. J. B.*, Total and Partial Vapour Pressures of a Series of Binary Liquid Mixtures of Organic Nitrocompounds. **28**, 332.
Saxena, G. P. siehe *Saxena, R. S.* **28**, 220; **29**, 181.
Saxena, R. S. und *Saxena, G. P.*, Electrometric Study on Acid-Molybdate System and the Formation of Polyanions. **29**, 181.
— — Electrometric Study on Arsenites of Copper as a Function of the *pH*. **28**, 220.
Schaaf, H. siehe *Hückel, E.* **21**, 326.
Schäfer, K. und *Rohr, F. J.*, Kalorische Untersuchungen an Mischungen von Aceton mit Normal-Kohlenwasserstoffen. **24**, 130.
Scheidt, P. siehe *Wittig, F. E.* **28**, 120.
Scheil, E. und *Baach, H.*, Über eine Anomalie des Dampfdruckes binärer Systeme mit einer leicht flüchtigen Komponente. **21**, 123.
Schiele, C. siehe *Weiner, R.* **26**, 248.

Schläfer, H. L., Kling, O., Mähler, L. und *Opitz, H. P.*, Kinetische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen. 5. Kinetik und Mechanismus der Aquotisierung des Äthylendiamin-dioxalato-Chrom(III)-Komplexions in wäßriger perchlorsaurer Lösung. **24**, 307.
— und *König, E.*, Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π-Elektronensystemen als Liganden. III. Ligandenabsorption und Elektronenübergangsbanden bei Pyridinkomplexen der Übergangsmetalle. **30**, 145.
— siehe *König, E.* **26**, 371.
Schlag, E. W. siehe *Comes, F. J.* **21**, 212.
Schlamp, G. siehe *Münster, A.* **25**, 116.
Schmahl, N. G. siehe *Barthel, J.* **29**, 58.
Schmalzried, H., Zur Fehlordnung in Silberbromid. **22**, 199.
— Zur Messung der freien Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Spinellphasen aus den Einzeloxyden mit Hilfe galvanischer Festkörperketten. **25**, 178.
— Röntgenographische Untersuchung der Kationenverteilung in Spinellphasen. **28**, 203.
— siehe *Benz, R.* **29**, 77.
Schmatz, W. siehe *Gielessen, J.* **27**, 157.
— siehe *Schwab, G.-M.* **29**, 356.
Schmid, E. W. siehe *Wachsmann, E.* **27**, 145.
Schmidt, H., Das thermodynamische Verhalten des flüssigen Systems *Ar—Kr*. **24**, 265.
Schmidtke, H.-H. siehe *Hartmann, H.* **28**, 151.
Schneider, G., Verdampfungsgleichgewichte in Kohlenwasserstoff—Anilin-Systemen. **24**, 165.
— Verdampfungsgleichgewichte im System Methylcyclohexan—Toluol—Anilin. **27**, 171.
— siehe *Wilhelm, G.* **29**, 43.
Schönert, H. Die EMK von Zentrifugalketten. **30**, 52.
— siehe *Haase, R.* **25**, 193; **27**, 421.
Schulte-Frohlinde, D. und *Güsten, H.*, Strahlenchemische *cis* $\rightleftharpoons$ *trans*-Umlagerung durch Energieübertragung. **29**, 281.
Schulz, G. V., Henrici-Olivé, G. und *Olivé, S.*, Bestimmung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten für das Kettenwachstum um die beiden Abbruchreaktionen, Disproportionierung und Kombination, an Methylmethacrylat. **27**, 1.
— und *Horbach, A.*, Kalorimetrische Messungen zur Thermodynamik von Polystyrollösungen. **22**, 377.
— *Inagaki, H.* und *Kirste, R.*, Zur phänomenologischen und statistischen Thermodynamik von Polymerlösungen. **24**, 390.
— und *Kirste, R.*, Über den Einfluß der inneren Beweglichkeit und des Lösungsmittels auf die Gestalt von Fadenmolekülen in Lösung (Versuche an Polymethylmethacrylat). **30**, 171.
— siehe *Figini, R. V.* **23**, 233.
— siehe *Kirste, R.* **27**, 301.
Schulze, V. siehe *Hedden, K.* **22**, 23.

Schumacher, H. J. siehe *Arvía, A. J.* **28**, 393.
— siehe *Cafferata, L. F. R.* **29**, 188.
— siehe *Castellano, E.* **27**, 112.
— siehe *Gatti, R.* **23**, 164.
— siehe *Heras, J. M.* **22**, 161; **28**, 250.
Schurz, J., Zah, H. und *Ullrich, A.*, Beiträge zur UV-Spektrographie des $C{\equiv}N$-Chromophors. **21**, 185.
Schwab, G.-M., Die Radikalstruktur der Halbleiteroxyde. Bemerkungen zu der vorstehenden Abhandlung von *A. Krause*. **30**, 238.
— und *Kaiser, A.*, Über den magnetokatalytischen Effekt III. **22**, 220.
— und *Killmann, E.*, Zum Mechanismus des Wasserstoff-Deuterium-Austausches an Nickel. **24**, 119.
— und *Kneser, H.*, Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Gold—Platin-Legierungen. **22**, 359.
— *Schmatz, W.* und *Noller, H.*, Die Kinetik der Äthylen-Hydrierung an Nickel bei höherem Druck. **29**, 356.
— *Skulikidis, Th.* und *Agathonikou, E.*, Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungsreaktionen. V. Kinetik der photographischen Entwicklung von Silberchlorid. **28**, 145.
— — und *Papanikolaou, E.*, Mikroskopische Beobachtung von Anlauf- oder Umfällungs-Reaktionen. VI. Die Reaktion zwischen Silberbromid und Sulfidlösungen. **23**, 29.
— siehe *Gossner, K.* **28**, 229.
Schwabe, K. und *Gebhardt, G.*, Beiträge zur Kinetik und zum Mechanismus der additiven Dunkelchlorierung des Benzols. **24**, 87.
Seel, F. und *Hufnagel, W.*, Die Essigsäure-Katalyse der Diazotierung von Anilin. **26**, 269.
— und *Winkler, R.*, Das Gleichgewicht salpetrige Säure—Stickoxydkation im System Schwefelsäure—Wasser. **25**, 217.
Seemann, F. W. siehe *Hoffmann, W.* **24**, 300.
Sicre, J. E. siehe *Cafferata, L. F. R.* **29**, 188.
— siehe *Gatti, R.* **23**, 164.
Simson, C. v. siehe *Apel, K.* **25**, 393.
Sinistri, C., Das allgemeine Grenzgesetz für die Schmelzpunktserniedrigung mit besonderer Berücksichtigung von Salzschmelzen. **30**, 349.
Sizmann, R. siehe *Riehl, N.* **25**, 351.
Skulikidis, Th. siehe *Schwab, G.-M.* **23**, 29; **28**, 145.
Słoczyński, J. siehe *Bielański, A.* **24**, 345.
Solymosi, F. siehe *Szabó, Z. G.* **23**, 56.
Spalink, F. siehe *Becker, F.* **26**, 1.
Spalthoff, W., Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Metallhydriden. **29**, 258.
Spaull, A. J. B. siehe *Saunders, D. F.* **28**, 332.
Stange, J. siehe *Maier, W.* **23**, 210.
Starčuk, Z. siehe *Kyrš, M.* **25**, 348.
Steinert, C. siehe *Haase, R.* **21**, 270.
Stranski, I. N. siehe *Becker, K. A.* **27**, 372; **30**, 76.

Stranski, I. N. siehe *Niesler, R. A.* **27**, 357.
Straumanis, M. E. und *Ejima, T.*, Perfection of the Aluminum Lattice. **23**, 440.
— siehe *James, W. J.* **27**, 199; **29**, 134.
Strehlow, H., Der Einfluß von Wasser auf die Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* in Methanol. **24**, 240.
— und *Wendt, H.*, Die Bestimmung der Azidität von Schwefelsäure-Wasser-Mischungen mit der Redoxfunktion $R_0(H)$. **30**, 141.
Strohmeier, W. und *Gerlach, Kl.*, Absorptionsspektren von $M(CO)_6$, $M(CO)_5D$ und $W(CO)_4D_2$. **27**, 439.
— und *Langhäuser, H.*, Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante von Borsäuretrimethylester. **25**, 427.
— und *Langhäuser, W.*, Dipolmomente und Struktur von photochemisch dargestellten Derivaten der Metallhexacarbonyle. **28**, 268.
— und *Mittnacht, H.*, Reaktionsmechanismus und Kinetik der Austauschreaktion von *C*-14-Benzol mit Benzolchromtricarbonyl. **29**, 339.
— und *Müller, R.*, Darstellung *C*-14-markierter Hexacarbonyle $M(CO)_6$ durch photochemisch induzierte Austauschreaktion. **28**, 112.
Stronski, I. siehe *Mikulski, J.* **22**, 20.
Suhrmann, R., Krüger, G. und *Wedler, G.*, Änderung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme der Metalle *Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag* durch Adsorption von Benzol bei 90° K. **30**, 1.
— *Ober, H.* und *Wedler, G.*, Beeinflussung von Elektronen-Austrittspotential und elektrischem Widerstand aufgedampfter Filme von *Fe, Ni, Cu, Zn* und *Ga* durch Absorption von Kohlenmonoxyd bei 90° K und 293° K. **29**, 305.
— *Wedler, G.* und *Heyne, Hj.*, Elektronenbeanspruchung und Kinetik bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen. **22**, 336.
— — *Wilke, H.-G.* und *Reusmann, G.*, Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickel- und Kupferfilmen von 100 bis 2000 Å Schichtdicke. **26**, 85.
Swanepoel, O. A. siehe *Bok, L. D. C.* **23**, 348.
Szabó, Z. G., Király, D. und *Bárdi, I.*, Die Kinetik der thermischen Zersetzung des Oxalylchlorids. **27**, 127.
— *Solymosi, F.* und *Batta, I.*, Die katalytische Aktivität des Nickels als Funktion der Defektstruktur seines Nickeloxyd-Trägers. **23**, 56.
— siehe *Huhn, P.* **23**, 70.

Tadros, Th. F. siehe *Sadek, H.* **22**, 179.
Tamamushi, R. und *Tanaka, N.*, On the Reduction Process of Thallium(I) at the Dropping Mercury Electrode. **28**, 158.
— — The Study of Electrode Kinetics by the Measurement of Faradaic Impedance under the Presence of the Direct Current Polarization. **21**, 89.
Tanaka, N. und *Murayama, T.*, The Rate of Dissociation Reaction of Hydrogen Cyanide Determined from the Chronopotentiometric Measurement. **21**, 146.
— siehe *Tamamushi, R.* **21**, 89; **28**, 158.
Tappe, G. und *Kahlweit, M.*, Über die Kinetik der Phasenbildung in kondensierten Systemen. IV. Die Fällung von Elektrolyten aus untergekühlten wäßrigen Lösungen. **30**, 90.

Thierfelder, W. siehe *Geiseler, G.* **29**, 248.
Thomas, W. siehe *Otto, J.* **23**, 84.
Tödheide, K. siehe *Franck, E. U.* **22**, 232.
Tourky, A. R., Rizk, H. A. und *Elanwar, I. M.*, Some Measurements of the Dielectric Constant and Dielectric Loss of Glycerol. **30**, 116.
— — — Molecular Rotation in Ethylene Bromide. **30**, 240.

Ullrich, A. siehe *Schurz, J.* **21**, 185.

Volpers, R. siehe *Hartmann, H.* **30**, 201.

Wachsmann, E. und *Schmid, E. W.*, Molekülmodellrechnungen mit elektronischen Rechenanlagen. IV. Pyridin und Pyridin-d_5. **27**, 145.
Wagener, K., Die Druckabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit anomaler Mischkristalle von *AgBr* und *AgJ*. **23**, 305.
— Die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion im System Indium—Thallium. **21**, 153.
— Über die Jodaufnahme des Silberjodids. **25**, 135.
— Thermokraftmessungen am Silberjodid. **21**, 74.
Wagner, H. und *Neumann, K.*, Der Dampfdruck des Ammoniumchlorids zwischen 35 und 90°C. **28**, 51.
Wagner, H. Gg. siehe *Bonne, U.* **25**, 93.
— siehe *Jost, W.* **21**, 125.
— siehe *Martinengo, A.* **22**, 292.
Walisch, W. und *Becker, F.*, Kontinuierliche Temperaturregelung mit Hilfe eines optisch gesteuerten Regelthermometers. **29**, 371.
Wedler, G., Elektronische Wechselwirkung und Adsorptionswärme bei der Chemisorption von Gasen an aufgedampften Metallfilmen. I. Adiabatisches Kalorimeter zur gleichzeitigen Messung von Adsorptionswärme und Filmwiderstand. **24**, 73. — II. Einwirkung von Sauerstoff auf Eisenfilme bei 273°K. **27**, 388.
— siehe *Suhrmann, R.* **22**, 336; **26**, 85; **29**, 305; **30**, 1.
Wehefritz, V., Untersuchungen am System Kupfer—Schwefel. **26**, 339.
Weiner, R. und *Schiele, C.*, Elektronenbeugungsuntersuchungen an Kathodenfilmen bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure. **26**, 248.
Weiss, A. und *Hattenbach, K.*, Kernquadrupolkopplung und Ladungsverteilung im Natriumnitrit, $NaNO_2$. **29**, 293.
Weiss, K., Fiedling, P. und *Kröger, F. A.*, Untersuchungen an kupferdotiertem Wismuttellurid Bi_2Te_3. **26**, 145.
Welge, K. H. siehe *Bulang, W.* **24**, 249.
Weller, A. siehe *Leonhardt, H.* **29**, 277.
Wendt, H. siehe *Matthies, P.* **30**, 137.
— siehe *Strehlow, H.* **30**, 141.
Werber, T. siehe *Mikulski, J.* **22**, 20.
Wicke, E. und *Hugo, P.*, Gleitungserscheinungen bei der Gasdiffusion. **28**, 401.
— siehe *Küssner, A.* **24**, 152.

Wilhelm, G. und *Schneider, G.*, Verdampfungsgleichgewichte im System Stickstoff—Sauerstoff bei 77,50°K. **29**, 43.
Wilke, H.-G. siehe *Suhrmann, R.* **26**, 85.
Willi, A. V., Kinetik der Decarboxylierung von *p*-Aminobenzoesäure in saurer wäßriger Lösung. **27**, 221.
— Die Substituentenwirkung der NH_3^+-Gruppe auf die Ionisationskonstante einer aromatischen Base. **27**, 233.
— Thermodynamische Ionisationskonstanten aromatischer Säuren mit dem Trimethylammonio-Substituenten. **26**, 42.
Winkler, R. siehe *Seel, F.* **25**, 217.
Witt, H. T., Moraw, R., Müller, A., Rumberg, G. und *Zieger, G.*, Zwei Chlorophyllreaktionen in vivo. **23**, 133.
— und *Müller, A.*, Quantitative Untersuchungen über die Primärvorgänge der Photosynthese an isolierten Chloroplasten. III. Mitteilung. **21**, 1.
— siehe *Moraw, R.* **29**, 1, 25.
— siehe *Zieger, G.* **28**, 273, 286; **29**, 13.
Wittig, F. E. und *Müller, E.*, Die Mischungswärmen in den binären Systemen Wismut-Indium, Wismut-Thallium und Indium-Thallium. Beiträge zur Energetik metallischer Systeme. X. **21**, 47.
— und *Scheidt, P.*, Die Mischungswärmen in den binären Systemen des Indiums und Thalliums mit Zinn und Blei. Beiträge zur Energetik metallischer Systeme. XIV. **28**, 120.
Wittwer, A. und *Zanker, V.*, Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren einiger Mono- und Diaminoacridine bei Tieftemperatur. **22**, 417.
— siehe *Zanker, V.* **24**, 183.
Wölfel, E. siehe *Göttlicher, S.* **21**, 133.
Wojtech, B. und *Patat, F.*, Mechanismus der Basenkatalyse am Beispiel der Äthylenoxyd-Kondensation an Phenol. **25**, 39.

Yamasaki, K. siehe *Ohtaki, H.* **21**, 224.
Yasuda, M., Stability of the Chelates of Benzenetricarboxylic Acids Formed with Bivalent Metals. **27**, 333.
— Stability of Complexes of Several 8-Substituted Quinoline Derivates Formed with Bivalent Metals. **29**, 377.

Zah, H. siehe *Schurz, J.* **21**, 185.
Zanker, V. und *Peter, W.*, Über das Verhalten von Fluorescein- und Acridinfarbstoffen. **26**, 159.
— und *Rammensee, H.*, Absolute Fluoreszenz- und Phosphoreszenzquantenausbeuten bei verschiedenen Acridin- und Fluoreszeinfarbstoffen. **26**, 168.
— und *Wittwer, A.*, Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren der Monohydroxyacridine, ein Beitrag zu deren Tautomerie und zum Bindungsproblem des Acridons und 9-Aminoacridins. **24**, 183.
— siehe *Wittwer, A.* **22**, 417.
Zeil, W. siehe *Buchert, H.* **29**, 317.
Zettler-Thieler, R. siehe *Hartmann, H.* **23**, 139.

Zieger, G., *Müller, A.* und *Witt, H. T.*, Über eine photochemische Reaktion bei der Photosynthese. Tieftemperaturmessungen und Löschung durch paramagnetische Gase. V. Mitteilung. **29**, 13.
— und *Witt, H. T.*, Über die Photoreduktion des Chlorophylls und Phaeophytins in Pyridin. **28**, 286.
— — Über die Triplettzustände von Chlorophyll und Phaeophytin in Pyridin und in Wasser. **28**, 273.
— siehe *Witt, H. T.* **23**, 133.
Zill, H. siehe *Luther, H.* **26**, 404.
Zimmermann, H. K. siehe *Chremos, G. N.* **28**, 1.
Zunft, D. siehe *Martinengo, A.* **22**, 292.

Buchbesprechungen

Avery, D. G. siehe *Conn, G. K. T.* **30**, 285.

Balacéanu, J. C. siehe *Jungers, J. C.* **24**, 283.
Balezin, S. A. siehe *Putilova, I. N.* **30**, 360.
Barannik, V. P. siehe *Putilova, I. N.* **30**, 360.
Barriol, J., La Constitution des Molécules. **22**, 318.
Bass, M. und *Broida, H. P.*, Formation and Trapping of Free Radicals. **30**, 286.
Batel, W., Korngrößenmeßtechnik. (Verfahrungstechnik in Einzeldarstellungen, Band VIII.) **29**, 286.
Beckurts, K. H. siehe *Wirtz, K.* **23**, 142.
Berl, W. G., Physical Methods in Chemical Analysis. Band I, 2. Auflage. **30**, 362.
Bigeleisen, J. siehe *Kistemaker, J.* **22**, 160.
Bockris, J. O'M., "Modern Aspects of Electrochemistry", No. 2. **29**, 287.
Brdička, R., Grundlagen der Physikalischen Chemie. **24**, 423.
Broida, H. P. siehe *Bass, M.* **30**, 286.
Brügel, W., Physik und Technik der Ultrarotstrahlung. **30**, 362.

Calvin, M. siehe *Martell, A. E.* **21**, 441.
Conn, G. K. T. und *Avery, D. G.*, Infrared Methods. (Physical Chemistry, Band VII.) **30**, 285.
Contributi teorici e sperimentali di polarografia a cura del Centro di Studio per la Polarografia. **26**, 438.
Coussemant, F. siehe *Jungers, J. C.* **24**, 283.
Crystal Growth.
Teil I. Theorie des Kristallwachstums. (8 Beiträge von *Mott; Stranski; Molière, Rathje* und *Stranski; Burton* und *Cabrera; Frank; Becker; Egli* und *Zerfoss*).
Teil II. Keimbildung und normales Wachstum. (14 Beiträge von *Dunning; Bransom, Dunning* und *Millard; Davies* und *Jones; Hook* und *Bruno; Fordham; Bunn* und *Emmett; Bunn; Humphreys-Owen; Hartshorne; McCrone; Zerfoss, Johnson* und *Egli; Swinnerton, Owen* und *Corwin; Ubbelohde*.)

Teil III. Anormales und modifiziertes Kristallwachstum. (10 Beiträge von *Wells; van der Merwe; Rhodin; Raistrick; Hocart* und *Mathieu-Sicaud; Buckley; Butchart* und *Whetstone; Whetstone; Correns; Seitz.*)
Teil IV. Mineralsynthese und technische Aspekte. (14 Beiträge von *Bannister; Stockbarger; Menzies* und *Skinner; Holden; Robinson; Jaffe* und *Kjellgren; Wyart; Michel-Lévy; Barrer; van Praach; Thomas, N. Wooster* und *W. A. Wooster; Lea* und *Nurse; Colegrave, Richardson* und *Rigby.*)
27, 444.

Dawton, R. H. V. M. siehe *Koch, J.* **21,** 152.
Denbigh, K., Prinzipien des chemischen Gleichgewichts. (Übersetzt von *H. J. Oel*, Geleitwort von *W. Jost*). **26,** 286.
Désirant, M., und *Michiels, J. L.*, Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. Band I, Teil 1. **29,** 143. — Band II, Teil 2. **30,** 360.

Eirich, F. R., Rheology, Theory and Applications. Band III. **30,** 287.
Eley, D., *Frankenburg, W.* und *Komarewsky, V.*, Advances in Catalysis. Band IX. **21,** 150.
— — — Advances in Catalysis and related subjects. Band X. **21,** 151.
— *Selwood, P. W.* und *Weisz, P. B.*, Advances in Catalysis. Band XI. **25,** 288.
— — — Advances in Catalysis. Band XII. **30,** 284.
Eschard, F. siehe *Jungers, J. C.* **24,** 283.

Farnow, H., Über Absorptionsspektroskopie. **29,** 284.
Flügge, S., Handbuch der Physik. Band 12: Thermodynamik der Gase. **24,** 163.
Frankenburg, W. siehe *Eley, D.* **21,** 150, 151.

Giraud, A. siehe *Jungers, J. C.* **24,** 283.
Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. 4., erweiterte Aufl. **21,** 444.
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage, System Nr. 3: Sauerstoff, Lieferung 3 (Elementarer Sauerstoff). **21,** 302. — Lieferung 4 (Luft, aktiver Sauerstoff, Ozon). **28,** 428.
— System Nr. 5: Fluor, Ergänzungsband. **24,** 164.
— System Nr. 15: Silicium, Teil B (Das Element und seine anorganischen Verbindungen). **27,** 444. — Teil C (Organische Silicium-Verbindungen). **22,** 320.
— System Nr. 29: Strontium, Ergänzungsband. **27,** 445.
— System Nr. 30: Barium, Ergänzungsband. **27,** 445.
— System Nr. 33: Cadmium, Ergänzungsband. **27,** 446.
— System Nr. 43: Hafnium, Ergänzungsband. **21,** 303.
— System Nr. 45: Germanium, Ergänzungsband. **21,** 303.
— System Nr. 59: Eisen, Teil D, 2. Ergänzungsband: Magnetische Werkstoffe. **23,** 144.
— Sonderband: Alphabetische Folge zur Systematik der Sachverhalte. **27,** 446.
Greene, E. F. und *Toennies, J. P.*, Chemische Reaktionen in Stoßwellen. (Übersetzt von *H. Gg. Wagner.*) **28,** 303.

Griesbach, R., Austauschadsorption in Theorie und Praxis. **22**, 319.
Guggenheim, E. A., Elements of the Kinetic Theory of Gases. **29**, 143.

Hale, D. K. siehe *Salmon, J. E.* **26**, 288.
Helferich, F., Ionenaustauscher. Band I. **26**, 143.
Hellin, M. siehe *Jungers, J. C.* **24**, 283.
Hershenson, H. M., Infrared Absorption Spectra (Index for 1945—1957). **25**, 144.
Honigmann, B., Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen. (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 4.) **26**, 284.

International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics — Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Électrochimiques (C.I.T.C.E.) — Proceedings of the Ninth Meeting—Comptes Rendus de la neuvième Réunion, Paris 1957. **28**, 428.

Jackman, L. M., Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. **26**, 285.
Janz, G. J., Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds. **21**, 302.
Joffé, A. F., Physik der Halbleiter. **25**, 142.
Jones, A. G., Analytical Chemistry. Some New Techniques. **23**, 143.
Joos, G., Lehrbuch der theoretischen Physik. 10. Aufl. **27**, 448.
Jungers, J. C., Balaceanu, J. C., Coussemant, F., Eschard, F., Giraud, A., Hellin, M., Leprince, F. und *Limido, G. E.*, Cinétique Chimique Appliquée. **24**, 283.
Justi, E., Pilkuhn, M., Scheibe, W. und *Winsel, A.*, Hochbelastbare Wasserstoff-Diffusions-Elektroden für Betrieb bei Umgebungstemperatur und Niederdruck. **26**, 287.

Kaltofen, R., Pagels, I., Schumann, K. und *Ziemann, J.*, Tabellenbuch Chemie. **21**, 443.
Kamenetzki, D. D. F., Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik (Übersetzt von *J. Pawlowski.*) **23**, 143.
Karagounis, Gg., Einführung in die Elektronentheorie organischer Verbindungen. **27**, 448.
Keulemans, A. I. M., Gas-Chromatographie. **22**, 319.
Kistemaker, J., Bigeleisen, J. und *Nier, A. O. C.*, Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation. **22**, 160.
Klever, E. und *Pflücke, M.*, Chemisches Zentralblatt. Das System. **21**, 151.
Knapman, C. E. H. und *Scott, C. G.*, Gas Chromatography Abstracts 1958. **29**, 144.
Koch, J., Dawton, R. H. V. M., Smith, M. L. und *Walcher, W.*, Electromagnetic Isotope Separators and Applications of Electromagnetically Enriched Isotopes. **21**, 152.
Koch, R. C., Activation Analysis Handbook. **29**, 286.
Komarewsky, V. siehe *Eley, D.* **21**, 150, 151.

Kompaneets, A. S. siehe *Zeldovich, Ia. B.* **29**, 284.
Kortüm, G., Lehrbuch der Elektrochemie. 2. Aufl. **27**, 299.

Leprince, J. siehe *Jungers, J. C.* **24**, 283.
Limido, G. E. siehe *Jungers, J. C.* **24**, 283.
Low, W., Solid State Physics. Advances in Research and Applications, Supplements, Paramagnetic Resonance in Solids. **26**, 437.

Martell, A. E. und *Calvin, M.*, Die Chemie der Metallchelatverbindungen. Aus dem Englischen übersetzt von *H. Specker*. **21**, 441.
Melander, L., Isotope Effects on Reaction Rates. **30**, 363.
Meyer, W., Technisch-wissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft. 7. Band. **21**, 446.
Michiels, J. L. siehe *Désirant*, M. **29**, 143; **30**, 360.

Neff, H., Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. **26**, 435.
Nier, A. O. C. siehe *Kistemaker, J.* **22**, 160.
Nylén, P. und *Wigren, N.*, Einführung in die Stöchiometrie. 7. Auflage. **23**, 142.

Pagels, I. siehe *Kaltofen, R.* **21**, 443.
Pflücke, M. siehe *Klever, E.* **21**, 151.
Philipps, J. P., Automatic Titrators. **28**, 143.
Pilkuhn, M. siehe *Justi, E.* **26**, 287.
Preuss, H., Die Methoden der Molekülphysik und ihre Anwendungsbereiche. 1. Sonderband der Fortschritte der Physik. **27**, 446.
Proceedings of the Eighth Meeting of the International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics (C.I.T.C.E.). **21**, 444.
Putilova, I. N., Balezin, S. A. und *Barannik, V. P.*, Metallic Corrosion Inhibitors. (Übersetzt von *G. Ryback.*) **30**, 360.

Riezler, W. und *Walcher, W.*, Kerntechnik (Physik — Technologie — Reaktoren), unter Mitwirkung von *W. Finkelnburg, H. Maier-Leibnitz*. **23**, 141.
Robinson, R. A. und *Stokes, R. H.*, Electrolyte Solutions. The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes. 2. Aufl. **29**, 285.
Roginski, S. S., Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen. (Aus dem Russischen übersetzt von *H. Vogel*). **21**, 445.
Rollwagen, W., Seith-Ruthardt, Chemische Spektralanalyse. 5. neubearbeitete Aufl. **25**, 143.
Rowlinson, J. S., Liquids and Liquid Mixtures. **27**, 443.

Salmon, J. E. und *Hale, D. K.*, Ion Exchange. **26**, 288.
Sauter, F., Halbleiterprobleme. Band V. **30**, 361.
Schachman, H. K., Ultracentrifugation in Biochemistry. **24**, 423.
Schäfer, Kl., Statistische Theorie der Materie. Band I. **30**, 286.
Schay, G., Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie. **30**, 361.
Scheibe, W. siehe *Justi, E.* **26**, 287.
Schindewolf, U., Physikalische Kernchemie. (Aus der Reihe „Die Wissenschaft" als 114. Band herausgegeben von *W. Westphal.*) **28**, 272.

Schön, M. und *Welker, H.*, Halbleiter und Phosphore. (Vorträge des Internationalen Kolloquiums 1956 in Garmisch-Partenkirchen.) **21**, 442.
Schottky, W., Halbleiterprobleme in Referaten des Halbleiterausschusses des Verbandes Deutscher Physikalischer Gesellschaften, Heidelberg 1957. Band IV. **25**, 143.
Schumann, K. siehe *Kaltofen, R.* **21**, 443.
Schwabe, K., Elektrometrische *pH*-Messungen unter extremen Bedingungen. (Monographie Nr. 14 zu „Angewandte Chemie" und „Chemie-Ingenieur-Technik".) **29**, 285.
— Fortschritte der *pH*-Meßtechnik. 2. Aufl. **21**, 442.
Scott, C. G. siehe *Knapman, C. E. H.* **29**, 144.
Seitz, F. und *Turnbull, D.*, Solid State Physics. Band 4. **21**, 152. — Band 10. **28**, 144.
Selwood, P. W. siehe *Eley, D.* **25**, 288; **30**, 284.
Semenow, N. N., Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity. **26**, 143.
Simon, H. und *Suhrmann, R.*, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen. 2., vollkommen neubearbeitete Aufl. des Buches: Lichtelektrische Zellen und ihre Anwendung. **23**, 304.
Sirk, H., Einführung in die Vektorrechnung für Naturwissenschaftler und Chemiker. **21**, 149.
Smith, M. L. siehe *Koch, J.* **21**, 152.
Solid State Physics in Electronics and Telecommunications. Vol. 3 and 4. Magnetic and Optical Properties. **29**, 413.
Staab, H. A., Einführung in die theoretische organische Chemie. **24**, 422.
Stasiw, O., Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen. **22**, 441.
Steric effects in conjugated systems. Proceeding of a Symposium held at the University of Hull by the Chemical Society. **22**, 440.
Stokes, R. H. siehe *Robinson, R. A.* **29**, 285.
Suhrmann, R. siehe *Simon, H.* **23**, 304.
Sutton, L. E., Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. **21**, 304.

Toennies, J. P. siehe *Greene, E. F.* **23**, 303.
Turnbull, D. siehe *Seitz, F.* **21**, 152; **28**, 144.

Walcher, W., siehe *Koch J.* **21**, 152.
— siehe *Riezler, W.* **23**, 141.
Wannier, G. H., Elements of Solid State Theory. **26**, 436.
Weisz, P. B. siehe *Eley, D.* **25**, 288; **30**, 284.
Welker, H. siehe *Schön, M.* **21**, 442.
Wigren, N. siehe *Nylén, P.* **23**, 142.
Winsel, A. siehe *Justi, E.* **26**, 287.
Wirtz, K. und *Beckurts, K. H.*, Elementare Neutronenphysik. **23**, 142.

Zeldovich, Ia. B. und *Kompaneets, A. S.*, Theory of Detonation. **29**, 284.
Ziemann, J. siehe *Kaltofen, R.* **21**, 443.